

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 FÉVRIER 1951.

PRÉSIDENTENCE DE M. MAURICE JAVILLIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** s'exprime en ces termes :

MES CHERS CONFRÈRES,

Un nouveau deuil vient de frapper notre Compagnie. En la première heure du samedi 10 février, **JOSEPH MAGROU**, en sa soixante-huitième année, nous a quittés.

Depuis longtemps, des circonstances de santé que beaucoup d'entre nous connaissaient, astreignaient Magrou à des précautions minutieuses, à un rythme de vie strictement réglé. Il se soumettait avec patience et résignation à ces obligations, dont il ne percevait que trop la nécessité, et il opposait aux misères physiques et à la souffrance un courage sans défaillance et un visage qui s'efforçait de demeurer souriant et serein.

C'est que d'abord il voulait vivre, vivre pour les siens qu'il entourait d'une constante tendresse, vivre pour la Science à laquelle il avait apporté un si riche tribut et qui était, avec la Musique, sa passion profonde. Et puis, il portait en lui, avec une haute et sereine philosophie, une foi simple, spontanée et confiante.

Joseph-Émile Magrou naît à Béziers le 6 août 1883. Il semble qu'à l'âge où un choix s'impose à chacun, il ait eu quelque hésitation sur sa carrière. Il est vivement attiré par les Sciences de la Nature, mais il aime aussi les Arts et, avec élection, la Musique. Le Conservatoire et son Maître Busser ont failli le détourner de nous. C'est cependant vers les Sciences et la Médecine qu'il s'incline définitivement. Il est licencié ès sciences naturelles en 1913, docteur en Médecine en 1914 et, après avoir servi comme médecin militaire pendant la guerre 1914-1919, il devient, en 1921, docteur ès sciences.

Boursier à l'Institut Pasteur dès 1910, il reste en cette grande Maison, où il est successivement préparateur, chef de laboratoire, chef du service de

Phytopathologie et Mycologie. Entre temps, il fait un stage de quelques années au Muséum auprès du Professeur Costantin, puis il assume une direction de Laboratoire à la Clinique chirurgicale de la Salpêtrière, dont le chef était alors le Professeur Gosset. Le Centre National de la Recherche Scientifique se l'est agrégé depuis 1931 comme Chargé, puis Maître de Recherches.

Auprès de tous les Maîtres et travailleurs de l'Institut Pasteur, il trouve l'accueil amical que méritent son intelligence et son caractère. Félix Mesnil le recommande, Émile Roux l'encourage, Amédée Borrel l'initie aux techniques bactériologiques. Il conquiert l'amitié de Maurice Nicolle, de Pinoy, de Legroux. Il se lie étroitement avec Pierre Masson et c'est cette commune amitié qui, tardivement, nous rapproche.

De ses Maîtres, celui qui exerça l'influence la plus décisive sur l'orientation de sa pensée scientifique fut l'un de ses cousins germains, le Botaniste Noël Bernard. Ce grand esprit, ravi à la Science à 36 ans, fit de Magrou le confident intime de ses pensées. Dès ce moment, l'œuvre de Magrou devait, pour une grande part, s'inscrire dans le plan de celle que Noël Bernard laissait inachevée.

Le premier Chapitre de l'œuvre de Magrou s'intitule : *Symbiose et tubérisation*.

Le cycle évolutif des plantes à tubercules comporte deux phases alternées : l'une de *différenciation*, caractérisée par le développement de tiges feuillées et de racines normales, l'autre de *tubérisation*, caractérisée par un retard dans la différenciation des points végétatifs ou des bourgeons et la mise en réserve des aliments non utilisés. Cette alternance est nette chez les Orchidées de la tribu des Ophrydées. Chez celles-ci, Noël Bernard a montré que la *tubérisation est la conséquence de l'invasion des racines par des Champignons symbiotiques*.

Notons que le terme « tubérisation », pris ici dans un sens large, désigne le renflement des tiges ou racines en tubercules et aussi la formation de bulbes, de rhizomes et généralement de tous organes pérennants. Ainsi comprise, la tubérisation est un phénomène de grande généralité, intéressant toutes les plantes vivaces, soit une grande partie du monde végétal. Existerait-il une corrélation entre la symbiose et l'état vivace ?

Magrou se trouve tout de suite tenté de vérifier sur la Pomme de terre, *Solanum tuberosum*, si symbiose et tubérisation vont de pair, ce que Noël Bernard n'avait pu établir.

Chez les plantes à mycorhizes, les Champignons endophytes sont localisés dans les racines et n'envahissent ni les tubercules ni les rhizomes. Si, dans les conditions normales de vie, la Pomme de terre héberge un Champignon symbiotique, rien d'étonnant à ce que, propagée au moyen de tubercules dépourvus de Champignon, transplantée loin de son habitat naturel, elle se soit affranchie de son hôte. C'est chez les Pommes de terre sauvages, prélevées dans les stations naturelles sud-américaines, que l'on peut découvrir le Champignon symbiotique.

Magrou s'adresse à une espèce tubérifiée voisine, *Solanum maglia*. Il voit les racines de cette espèce, prélevée au Chili, infestées d'un endophyte qui, dans les assises moyennes de l'écorce, et là seulement, forme des plages infestées étendues. L'hypothèse de Noël Bernard est confirmée. *Solanum tuberosum* dérive d'ancêtres soumis à la symbiose.

Restait à inoculer à la Pomme de terre le Champignon symbiotique et à étudier l'influence de celui-ci sur le développement. Magrou sème des graines de *Solanum tuberosum* dans un sol de lande inculte, au pied de douces-amères, chez lesquelles la présence de mycorhizes a été constatée. Le moment venu, il observe l'envahissement des racines par un champignon, identique à celui qui infeste la douce-amère et *Solanum maglia*.

Le sort de l'association varie d'ailleurs suivant les individus. Certains détruisent l'envahisseur par une réaction phagocytaire énergique; les autres contractent une symbiose durable. Les premiers sont dépourvus de tubercules et les bourgeons situés à la base de la tige se différencient en rameaux grêles. Les seconds sont réduits à une seule tige aérienne et produisent des tubercules aux dépens de leurs bourgeons basilaires.

Magrou observe expérimentalement la même dépendance entre la symbiose et le port de la plante chez une Légumineuse *Orobis tuberosus*. Avec les Mercuriales, la Nature a réalisé elle-même l'expérience. Chez *Mercurialis perennis*, s'établit une symbiose bien équilibrée; chez *Mercurialis annua*, l'endophyte est détruit; la plante s'est affranchie de la symbiose. Or *M. perennis* a des rhizomes souterrains épais et une tige florifère non ramifiée; *M. annua* n'a point de rhizome et une tige florifère ramifiée dès la base.

Dès que Costantin connaît les résultats de Magrou, un rapprochement se fait en son esprit. Quand on s'élève en altitude, la proportion des plantes vivaces augmente; des plantes annuelles en plaine deviennent vivaces. Des champignons de mycorhizes n'interviendraient-ils pas pour favoriser la production d'organes pérennants?

C'est le point de départ d'une vaste enquête sur les plantes alpines vivaces, qui se montrent effectivement associées à des Champignons de mycorhizes.

Et les auteurs se demandent alors si le séjour en montagne, favorable à la tubérisation, n'offrirait pas un moyen de préserver de la dégénérescence la Pomme de terre. Ils obtiennent tout au moins des rendements particulièrement élevés dans des cultures faites à La Grave, à une altitude de 1500 mètres.

L'action favorable de la montagne, se demandent-ils, est-elle bien liée à la symbiose? Ce besoin de précision est l'origine des expériences faites au Pic du Midi, à 1400 mètres, en sol vierge de toute culture, et à Bagnères-de-Bigorre, en terre ordinaire, où les champignons de mycorhizes faisaient défaut. Au Pic, large invasion d'endophytes et tubercules abondants; à Bagnères, pas de tubercules. La réponse était claire.

Mais par quel mécanisme les Champignons symbiotiques provoquent-ils

chez les Plantes des anomalies de croissance et une formation de tubercules ? Magrou, à la suite d'un ingénieux raisonnement et des observations que celui-ci inspire, découvre qu'ils agissent en provoquant une modification profonde de l'équilibre physico-chimique de la sève, en augmentant considérablement la concentration moléculaire des sucres de la plante. *L'augmentation de la pression osmotique est la cause de la tubérisation* et Magrou le démontre magistralement par des expériences en milieu aseptique.

Et si, dans nos cultures actuelles, affranchies de la symbiose, la production de tubercules se maintient, c'est en raison de la concentration moléculaire du milieu enrichi en engrais, où croissent les racines.

De l'ensemble de ses observations, Magrou déduit une méthode de culture symbiotique de la Pomme de terre à partir de graines, méthode apte à accroître les rendements en tubercules et à enrayer la propagation des maladies à virus.

J'ai tenté d'esquisser, en ses grandes lignes, l'œuvre de Magrou sur la tubérisation, car c'est elle qui a le plus contribué à la notoriété de son nom. Mais il a fait bien d'autres choses.

Après avoir reproduit les expériences d'Erwin Smith établissant l'étiologie bactérienne du cancer des plantes ou « crown gall », il a étudié l'anatomie de ce type de tumeur et interprété les structures paradoxales qui s'y rencontrent.

Il a observé, chez les plantes soumises à la symbiose mycorhizienne, des réactions cellulaires d'immunité comparables à la phagocytose.

Il a reconnu que le suc des plantes inoculées avec *Bacterium tumefaciens*, agent du cancer des plantes, est doué de propriétés agglutinantes et précipitantes spécifiques, qu'il a rapprochées de celles que l'on observe chez les Animaux immunisés.

Par d'autres faits encore, il a montré combien les processus de l'immunité obéissent, dans les deux Règnes, aux mêmes lois générales.

Je ne fais que citer ses travaux de *radiobiologie* : ces curieux effets à distance, à travers une lame de quartz, de cultures de *Bacterium tumefaciens*, de staphylocoques, de ferments lactiques, sur les caryokinèses de cellules végétales, sur le développement des larves d'oursins, sur l'éclosion de la larve d'*Aedes aegypti*, moustique transmetteur de la fièvre jaune; ses travaux de *bactériologie* : la découverte de l'étiologie de la Botryomycose des Mammifères et de l'Homme; la culture pure de Champignons endophytes; l'organisation des colonies bactériennes; etc.

Magrou a rendu compte de ses recherches dans plus de 160 publications. Il a écrit plusieurs Ouvrages, où se manifestent son érudition, son talent d'exposition, l'aptitude de son esprit à saisir le sens profond des phénomènes, à relier les faits les uns aux autres, à entrevoir ce qu'il y a de commun dans le comportement de tous les Êtres vivants.

Son Livre « *Des Orchidées à la Pomme de terre* » est un essai sur la symbiose, où l'œuvre de Noël Bernard et la sienne propre sont développées;

« *Les Maladies des Végétaux* » est un Ouvrage profond de pathologie végétale, où il a analysé les mécanismes d'action des parasites et les réactions de leurs hôtes; les phénomènes d'immunité et de grands principes de biologie générale fondés sur les faits pathologiques tiennent une place de premier plan dans ce Livre, développement de celui qu'il avait écrit en 1922 avec Maurice Nicolle sur « *Les Maladies parasitaires des Plantes* ».

Joseph Magrou n'est plus, et nous serons privés de bien des idées que son esprit avait mûries. En ces dernières semaines, tandis qu'il n'était soutenu que par des injections de sérum et endurait les pires douleurs, son esprit lucide corrigeait encore une trentaine de pages relatives à ses vues sur l'évolution.

Peut-être connaissons-nous un jour les dernières pensées de ce grand serviteur de la Science.

Ses amis — il n'avait d'ailleurs que des amis — pleurent la disparition de cette belle intelligence, de ce cœur généreux qui ne sut jamais que faire du bien autour de lui. Il n'a pas voulu que nous nous dérangions pour l'accompagner vers sa demeure dernière. Mais, jeudi, une cérémonie réunira ses amis, en cette chapelle du Val-de-Grâce où, organiste bénévole, il dépensait volontiers son talent.

Que M^{me} Magrou, compagne admirable et collaboratrice de maints de ses travaux scientifiques, que ses enfants, M^{me} et le D^r Lacorne, que le D^r P. Noël Bernard, sous-directeur de l'Institut Pasteur, et que notre confrère, M. le directeur Tréfouël, veuillent bien croire combien l'Académie s'associe au chagrin que leur apporte une irréparable perte.

Je lève la séance en signe de deuil.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Papilionacées. L'embryon et le suspenseur chez l'Anthyllis Vulneraria L.* Note de M. **RENÉ SOUÈGES.**

L'embryon de l'*Anthyllis Vulneraria*, par les règles qui président à sa construction, se rattache au type embryonomique du *Trifolium minus*. Les éléments de son suspenseur n'offrent pas les particularités très marquées observées chez l'*Anthyllis tetraphylla*. Dans la famille embryogénique du *Trifolium*, il y a lieu de considérer deux groupes d'espèces, selon que, dès leur origine, les éléments du suspenseur sont ou ne sont pas très distincts de ceux de l'embryon proprement dit.

D'après L. Guignard ⁽¹⁾, chez les *Anthyllis*, de la tribu des Lotées, « la structure du proembryon est spéciale à ce genre et mérite une mention particulière ». Le suspenseur de l'espèce que ce savant a examinée, l'*Anthyllis tetraphylla* L., est, en effet, très distinct de l'embryon proprement dit et se montre « formé de quelques cellules vésiculeuses qui se gonflent à tel point qu'elles

(¹) *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6^e série, 12, 1881, p. 83.

n'adhèrent les unes aux autres que vers le centre de l'organe ». L'embryon lui-même « n'adhère à son support que par ses deux cellules supérieures (qui seraient inférieures dans nos dessins) entouré par les énormes vésicules qui le recouvrent partiellement. Il offre, par conséquent, une indépendance presque complète vis-à-vis du suspenseur ».

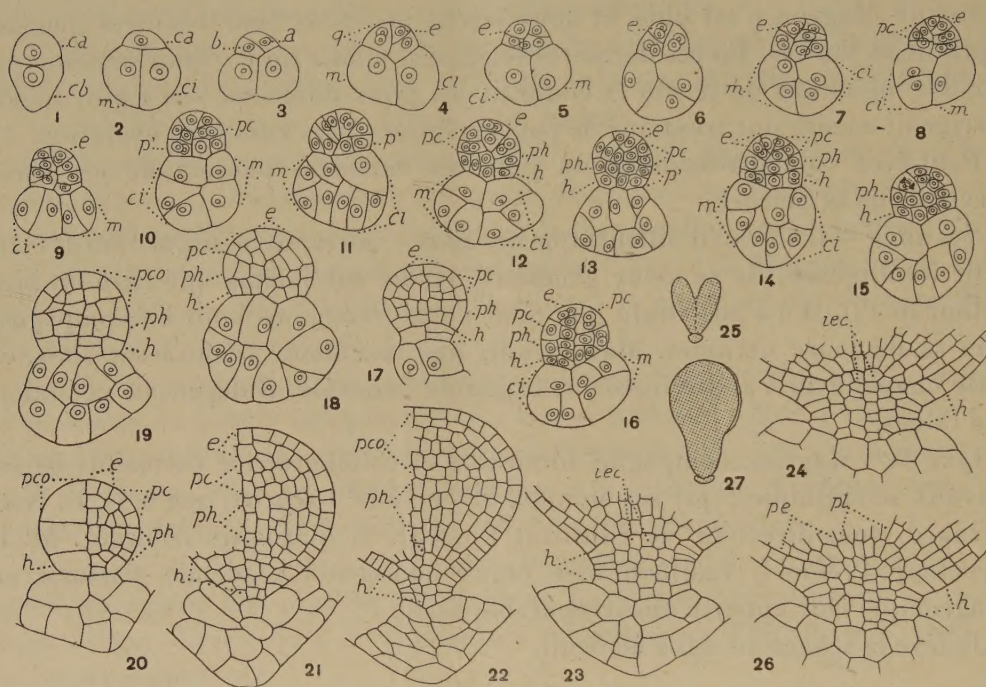


Fig. 1 à 27. — *Anthyllis Vulneraria* L. — Développement de l'embryon et du suspenseur. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules-filles de *cb* ou groupes cellulaires qui en dérivent; *q*, quadrants; *e*, épiphyse; *pc*, partie cotylée *sensu stricto*; *p'*, assise génératrice de la partie hypocotylée, *ph*, et de l'hypophyse *h*; *pco*, partie cotylée *sensu lato*; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *pe*, périlème; *pl*, plérome. En 25 et 27, aspect général des formes d'où sont tirés les détails des figures 24 et 26. En 27, l'embryon a déjà tourné sur son axe de 90°. G. = 265; 28 pour les figures 25 et 27.

On observe des caractères d'indépendance analogues chez l'*Anthyllis Vulneraria*, mais ils sont bien moins accentués, présentant seulement des différences de plus ou de moins qui ne s'opposent nullement à des rapprochements avec ceux qui s'observent chez certains autres genres de la famille.

Les lois qui président au développement de l'embryon sont celles qui ont déjà servi à définir le type embryonomique du *Trifolium minus* Roth ⁽²⁾. La figure 3 montre le cloisonnement nettement oblique de la cellule apicale; en 4, cette cellule a donné quatre

⁽²⁾ R. SOUEGES, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1018 et 1196; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 76, 1929, p. 338; *Embryogénie et Classification*, 3^e fasc., partie spéciale, Paris, 1948. p. 56.

quadrants disposés en tétraèdre, le quadrant du sommet représentant l'épiphyse; en 6, deux de ces quadrants se sont divisés; en 7, la cellule apicale a produit un groupe de huit micromères par bipartition des quadrants. Les figures 8 à 10 permettent de se rendre compte de la différenciation des deux couches cellulaires *pe* et *p'* qui donnent l'une la partie cotylée *sensu stricto*, l'autre, par division transversale de ses éléments (*fig.* 12 à 16), les deux assises *ph* et *h*, génératrices de la partie hypocotylée et de l'hypophyse. Au cours de cette période, les limites de l'épiphyse et de la partie cotylée proprement dite s'effacent; dans les coupes longitudinales, il devient de plus en plus difficile de séparer ces deux régions. En 17, 19 et 20, on peut assister aux premières segmentations transversales de la partie hypocotylée et de l'hypophyse; plus tard, la séparation de ces parties devient généralement indistincte; cependant, dans les figures 21 à 24, on peut aisément se faire une idée de la part qu'elles prennent à la construction de l'extrémité radiculaire; on peut constater (*fig.* 24, 26) que l'hypophyse, rétrécie vers le bas en un court pédicule, demeure assez largement insérée sur le suspenseur. Elle engendre la portion médiane de la coiffe et, vers le haut, des éléments qui se comportent comme les initiales du périlème de la racine; il n'y pas différenciation d'une assise transverse comme chez le *Trifolium minus*.

Le suspenseur est produit par la cellule basale. Celle-ci grossit rapidement et ne tarde pas à se segmenter par une paroi à peu près verticale, en deux éléments *m* et *ci* (*fig.* 2) qui ne subissent de divisions transversales que lorsque la cellule apicale a engendré huit micromères (*fig.* 7). Ces deuxième cloisons sont quelquefois longitudinales (*fig.* 9). Les parois suivantes, peu nombreuses, se succèdent comme le montrent les figures 10 à 19. La plupart du temps, la première cloison demeure parfaitement reconnaissable dans l'axe proembryonnaire, partageant la masse du suspenseur en deux parties symétriques à peu près égales (*fig.* 18). Les macromères sont gros, uninucléés, clairs, très peu plasmatiques; ils constituent des vésicules qui apparaissent très rarement quelque peu gonflées en ballonnets vers l'extérieur (*fig.* 21). La résorption du suspenseur commence par un aplatissement, puis un écrasement de ses éléments les plus voisins de la paroi du sac embryonnaire (*fig.* 22).

Il est certain que les cellules du suspenseur de la Vulnéraire n'offrent ni dans leurs formes ni dans leur disposition les traits particulièrement distinctifs que Guignard a signalés dans l'*Anthyllis tetraphylla*. A cet égard, elle présente surtout des analogies avec le *Trifolium minus*, dans la famille embryogénique duquel elle se range d'ailleurs incontestablement par les lois qui président au développement de l'embryon, mais dont elle se sépare néanmoins par l'organisation des tissus à l'extrémité radiculaire. On a déjà rencontré, parmi les Papilionacées, d'assez nombreuses espèces qui, comme l'*Anthyllis*, se rattachent au type embryonomique du *Trifolium minus*; ces espèces appartiennent surtout aux Génistées, Trifoliées, Lotées (³) et Galégées (⁴), ce qui démontre encore une fois combien il est difficile de bien délimiter ces quatre tribus. D'autre part, il n'est pas inutile de faire remarquer que, dans ces espèces, on peut dès maintenant faire deux divisions, comprenant l'une, les espèces chez lesquelles les éléments du suspenseur ne peuvent que très diffici-

(³) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 79; 225, 1947, p. 341 et 776; 229, 1949, p. 1940; 230, 1950, p. 1917.

(⁴) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 176.

lement être séparés de ceux de l'embryon, l'autre, les espèces dont les macromères, très gros et peu nombreux dès l'origine, sont toujours bien distincts des micromères de l'embryon proprement dit. A ce dernier groupe appartiennent le *Trifolium minus* et l'*Anthyllis Vulneraria*.

MÉCANIQUE. — *Valeur pratique d'une théorie de l'équilibre élasto-plastique.*

Note (*) de M. GUSTAVO COLONNETTI.

Dès le début de mes recherches sur les lois de l'équilibre élasto-plastique, je m'étais tout naturellement préoccupé de réduire le phénomène physique à sa plus simple expression en introduisant une hypothèse : celle d'un corps idéal dont la limite élastique soit parfaitement définie, et dans lequel le passage de la matière de l'état élastique à l'état plastique se vérifie, dès que cette limite est atteinte, d'une manière instantanée et totale.

En partant de cette hypothèse on arrive, comme on sait, à définir les différents états d'équilibre par un théorème ⁽¹⁾, où les déformations plastiques (et plus généralement toutes les déformations non élastiques) sont envisagées comme des constantes imposées, et l'état d'équilibre est caractérisé par le minimum d'une certaine fonction par rapport aux valeurs relatives à toute variation des contraintes compatible avec les forces extérieures et les déformations imposées.

Le développement successif de la théorie, et les efforts qui ont été faits en vue de son application aux problèmes techniques, nous ont conduit à une analyse de plus en plus serrée du phénomène tel qu'il se vérifie dans les différents matériaux naturels.

Les complications sont considérables et nombreuses.

On constate en effet que, dans les corps naturels, la limite élastique ne se présente que très rarement, et en tout cas d'une manière très imparfaite, sous cette forme d'une valeur nettement définie que nous avons supposée. Le passage de la matière de l'état élastique à l'état plastique se vérifie en pratique presque toujours par degrés.

D'ailleurs les déformations non élastiques sont, dans la plupart des cas, variables avec le temps; et cela soit en conséquence de la durée d'action des contraintes (fluage des aciers), soit indépendamment de celles-ci (retrait des bétons).

(*) Séance du 22 janvier 1951.

⁽¹⁾ G. COLONNETTI, *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, Paris, 1987-1938; G. COLONNETTI, *Un théorème fondamental sur l'équilibre des systèmes élastiques en état de coaction. Le rôle des états de coaction élastique dans la technique des constructions*, Conférences à la Sorbonne (8 et 9 juin 1939), Mécanique, Paris, 1939.

Des autres complications encore plus graves peuvent découler du fait que même les soi-disant constantes physiques du corps sont en réalité variables avec le temps, soit parce que la matière vieillit, soit parce que sous l'action des contraintes elle s'écroutit.

L'état d'équilibre d'un élément quelconque du corps ne peut plus donc, à la rigueur, se définir qu'à travers toute l'histoire, souvent très compliquée, des contraintes auxquelles il a été successivement soumis; contraintes qui peuvent dépendre non seulement des déformations non élastiques de l'élément, mais aussi de celles des autres éléments qui composent le corps.

Ainsi posé, le problème n'est susceptible d'être résolu qu'en faisant recours aux équations intégréo-différentielles ⁽²⁾; il sort en tout cas du cadre du calcul ordinaire.

Or, de temps en temps il y a quelqu'un qui croit pouvoir en déduire que, faute d'adhérence à la réalité des faits, la théorie de l'équilibre élasto-plastique ne pourra jamais être utilement appliquée aux problèmes réels de la technique des constructions. Tandis que, si je ne me trompe pas, c'est précisément l'extrême complication du problème réel qui ajoute de la valeur aux simplifications qui sont à la base de la théorie dont il s'agit.

En effet s'il est vrai que, dans la plupart des cas, nous sommes dans l'impossibilité pratique de soumettre au calcul toute une succession de phénomènes si compliquée, il est non moins vrai que, précisément dans ces cas, ce qui vraiment nous intéresse ce n'est pas la suite des états successifs du système, mais seulement son état final d'équilibre.

Or une relation mathématique entre les valeurs finales des déformations non élastiques et l'état de contrainte qui caractérise l'état final d'équilibre est très probablement le seul moyen qui nous permet d'atteindre ce but à travers des procédés d'approximations successives.

Le fait que, dans cette relation, les déformations non élastiques paraissent comme des constantes arbitraires (c'est-à-dire formellement indépendantes des contraintes) ne correspond assurément pas à la réalité du phénomène; mais il est évidemment favorable à l'application de ces procédés.

Et l'on est conduit à se demander si ce n'est pas le cas de répéter ici, bien que dans un sens un peu différent, ce qu'on dit souvent de la théorie classique de l'élasticité : qu'elle n'est rien plus qu'une théorie limite, mais qu'il s'agit d'une limite exceptionnellement précieuse parce qu'elle représente le minimum de complexité des phénomènes naturels.

(2) V. VOLTERRA, *Acta mathematica*, 33, p. 295-356.

PLIS CACHETÉS.

MM. **RAOUL LECOQ** et **PIERRE LANDRIN** demandent l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 11 juillet 1949 et enregistré sous le n° 12577.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note intitulée : *Importance de la position et de la mobilité des groupes nitrés sur l'action antibiotique des dérivés du benzène.*

(Renvoi à la Section de Chimie.)

DÉSIGNATIONS.

MM. **MAURICE JAVILLIER**, **GABRIEL BERTRAND**, **MARCEL DELÉPINE**, **PAUL LEBEAU**, **LÉON BINET**, **JACQUES TRÉFOUËL**, **CHARLES DUFRAISSE**, **RAOUL COMBES**, sont désignés pour représenter l'Académie à la Cérémonie de remise à la Ville de Paris du nouveau monument à **PELLETIER** et **CAVENTOU**, qui aura lieu le 2 mars 1951.

CORRESPONDANCE.

M. **ERICH TSCHERMAK VON SEYSENEGG** adresse à l'Académie ses sentiments de condoléances à l'occasion du décès de M. *Lucien Cuénot*.

Le **MAIRE D'ESTAGEL** annonce à l'Académie qu'un monument sera élevé dans sa commune à la mémoire de **FRANÇOIS ARAGO**, en remplacement de celui qui fut enlevé par l'occupant et détruit en 1943.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Résumé des études et bibliographie méthodique des publications scientifiques de M. H. MURAOUR.*

2° **HONORÉ THIBON**. *Études sur la fabrication de l'alumine par l'aluminate de calcium.*

3° *Atti del primo convegno internazionale di meteorologia alpina.* Milano-Torino, 20-23. IX. 1950.

4° *Primer congreso nacional de pesquerias maritimas e industrias derivadas.* Mar Del Plata, 24-29 octobre 1949. Tomo I : *Recomendaciones*. Tomo II : *Trabajos presentados*.

5° **CONSTANTIN POPOVICI**. *Excepțiuni la regulele care dau multimea și continuitatea integralelor ecuațiilor cu derivate parțiale prin condiții la limite.*

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur les approximations diophantiennes linéaires P-adiques* (1). *Théorèmes généraux*. Note (*) de M^{lle} ELISABETH LUTZ, présentée par M. Paul Montel.

Soient Z l'ensemble des entiers rationnels, P un nombre premier, Q_p le corps des nombres P -adiques, pour $x \in Q_p$ $|x|_p$ la valeur absolue P -adique (avec $|P|_p = P^{-1}$), E_p l'ensemble des entiers P -adiques; on utilise dans Q la mesure invariante par translation avec $\text{mes}(E_p^n) = 1$. Une fonction à valeurs réelles ≥ 0 sur Q_p^n sera dite une *forme hyperconvexe* si $f(tx) = |t|_p f(x)$ pour tout $t \in Q_p$ et si $f(x+y) \leq \text{Max}(f(x), f(y))$.

Soit alors $U(c)$ la mesure de l'ensemble défini par $f(x) \leq c$ et $x \in E_p^n$. On démontre que l'inégalité $f(x) \leq c$ définit un sous-groupe G de Z^n , de dimension linéaire n et de déterminant $m(G) = U^{-1}(c)$. Si $x^{(0)} \in E_p^n$, $f(x+x^{(0)}) \leq c$ définit dans Z^n une classe par rapport à G .

Soient R l'ensemble des nombres réels et $g(y)$ une norme sur R^n , V la mesure de l'ensemble J défini par $g(y) \leq 1$, η la densité maxima des empilements d'ensembles congrus à J par les translations d'un réseau de R^n . On a alors les résultats suivants :

Il existe $x \in Z^n$ tel que

$$f(x) \leq c, \quad 0 < g(x) \leq 2(\eta V^{-1} U^{-1}(c))^{\frac{1}{n}},$$

Il existe n éléments linéairement indépendants $x^{(1)}, \dots, x^{(n)}$ de Z^n tels que :

$$f(x^{(i)}) \leq c \quad (1 \leq i \leq n), \quad 2^n (n! V U(c))^{-1} \leq g(x^{(1)}) \dots g(x^{(n)}) \leq 2^n (V U(c))^{-1}.$$

Pour tout $x^{(0)} \in E_p^n$, il existe $x \in Z^n$ tel que :

$$f(x+x^{(0)}) \leq c \quad \text{et} \quad g(x) \leq 2^{-1} (g(x^{(1)}) + \dots + g(x^{(n)})).$$

Il existe $x^* \in E_p^n$ tel que :

$$f(x+x^*) \leq c \quad \text{et} \quad g(x) < 2^{-1} g(x^{(n)}) - \rho$$

$$\left(\text{resp. } (gx) < (n! V U(c))^{-\frac{1}{n}} - \rho \right)$$

n'aient pas de solution en $x \in Z^n$, ρ constante ne dépendant que du choix de g avec $\rho \leq 2^{-1} (g(e_1) + \dots + g(e_n))$ (e_1, \dots, e_n désignant les vecteurs unitaires sur les axes).

S'il n'y a pas de solution en $x \in Z^n$ à $f(x) \leq c$, $0 < g(x) \leq c_1$ et pas de solution en $x \in Z^n$ à $f(x+x^{(0)}) \leq c$, $g(x) \leq c_2$ pour quelque $x^{(0)} \in E_p^n$, alors :

$$c_1^{n-1} c_2 < 2^{n-1} n (V U(c))^{-1}.$$

(*) Séance du 5 février 1951.

Soient $L_j(x) = \sum a_{ij}x_i$, $1 \leq i \leq n$, $1 \leq j \leq p$ des formes linéaires P -adiques ($a_{ij} \in Q_p$) en nombre quelconque et λ_j des entiers rationnels. Posons

$$f(x) = \text{Max } |L_j(x) P^{-\lambda_j}|_P,$$

c'est une forme hyperconvexe pour laquelle $U = U(1) = \min |\det(D)|_P^{-1}$ où D décrit tous les mineurs de rang n du tableau des $n+p$ formes $x_1, \dots, x_n, L_1(x)P^{-\lambda_1}, \dots, L_p(x)P^{-\lambda_p}$. Si le système des $L_j(x)$ est de rang p , pour des λ_j assez grands (le système restant fixe), on aura $U = m P^{-\lambda_1 - \dots - \lambda_p}$ où m ne dépend plus des λ_j . On se servira de ce fait pour traduire les énoncés précédents en théorèmes sur les solutions de

$$|L_j(x)|_P \leq P^{-\lambda_j} \text{ (resp. } |L_j(x) + x^{(0)}|_P \leq P^{-\lambda_j}, x^{(0)} \in E_P^n)$$

en $x \in Z^n$ assujettis à $0 < g(x) \leq c$ (resp. à $g(x) \leq c$).

On peut d'ailleurs généraliser les énoncés initiaux (et par conséquent ceux relatifs aux formes linéaires) au cas où l'on considère simultanément plusieurs nombres premiers P_1, \dots, P_l et des fonctions hyperconvexes $f_{P_i}(x)$ sur chaque $Q_{P_i}^n$ à partir du fait que les inégalités $f_{P_i}(x) \leq c_{P_i}$ définissent sur Z^n un sous-groupe G de dimension linéaire n et de déterminant $m(G) \leq U^{-1}(c_{P_1}) \dots U^{-1}(c_{P_l})$ (avec égalité si les P_i sont distincts) ⁽¹⁾.

Bornons-nous pour simplifier à un seul nombre premier P , à un système canonique de formes linéaires à coefficients dans E_P , $L_j(x) = x_j + \sum a_{ij}x_{p+i}$ $1 \leq i \leq q$, $1 \leq j \leq p$, $p+q=n$ et aux inégalités « à un paramètre » relatives à la norme réelle $H(x) = \text{Max } |x_h|$ $1 \leq h \leq n$. On pose $L(x) = \text{Max } |L_j(x)|_P$. Dans la suite λ désignera toujours un entier rationnel > 0 . On a alors en particulier les énoncés suivants :

Pour tout λ $L(x) \leq P^{-\lambda}$ a une solution en $x \in Z^n$ avec

$$0 < H(x) \leq P^{\lambda p n - 1}$$

et n solutions linéairement indépendantes en $x^{(h)} \in Z^n$ avec

$$P^{\lambda p} (n!)^{-1} \leq H(x^{(1)}) \dots H(x^{(n)}) \leq P^{\lambda p}.$$

Si $L_j(x)$ est un système non annulable ($L(x) \neq 0$ pour tout $x \in Z^n$ et $\neq 0$) alors $L(x)^p H(x)^n \leq 1$ a une infinité de solutions en $x \in Z^n$ primitifs.

Si pour un λ et un $x^{(0)} \in E_P^n$ il n'y a pas de solution en $x \in Z^n$ à $L(x) \leq P^{-\lambda}$, $0 < H(x) \leq c_1 P^{\lambda p n - 1}$, ni à $L(x + x^{(0)}) \leq P^{-\lambda}$, $H(x) \leq c_2 P^{\lambda p n - 1}$ on a $c_1^{n-1} c_2 \leq 2^{-1} n$.

Appelons régulier un système $L_j(x)$ tel que pour un $c > 0$ convenable et une infinité de valeurs distinctes de λ $L(x) \leq P^{-\lambda}$, $0 < g(x) \leq c P^{\lambda p n - 1}$ n'ait

⁽¹⁾ Cf. pour certains de ces énoncés dans le cas où $g(x) = \text{Max } |L_h^0(x)|$ les $L_h^0(x)$ étant n formes linéaires indépendantes à coefficients réels : K. MAHLER, *Jahresb. D. M.* V., 44, 1934, p. 250-255.

pas de solution en $x \in \mathbb{Z}^n$. Si $L_j(x)$ est régulier alors pour une constante $c' > 0$ convenable et pour tout $x^{(0)} \in E''$, $L(x + x^{(0)})^p H(x)^q \leq c'$ a une infinité de solutions en $x \in \mathbb{Z}^n$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Nouveaux théorèmes pour l'intégrale de Laplace.

Note de M. HUBERT DELANGE, présentée par M. Paul Montel.

1. *Préliminaires.* — Dans tout ce qui suit, $V(t)$ est une fonction réelle de la variable réelle positive t , de la forme $V(t) = t^\rho L(t)$, où ρ est un nombre réel et $L(t)$ une fonction positive définie pour t positif assez grand et possédant la propriété suivante :

Quels que soient λ_1 et λ_2 satisfaisant à $0 < \lambda_1 < \lambda_2$, quand t tend vers $+\infty$, $L(\lambda t)/L(t)$ tend uniformément vers 1 pour $\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$.

E désigne un ensemble quelconque de nombres réels positifs, supposé non borné supérieurement, et h une variable réelle positive.

$\alpha(t)$ étant une fonction réelle ou complexe de la variable réelle t , définie pour $t \geq 0$ et bornée sur tout l'intervalle fini, on pose

$$w_V(\alpha, E, h) = \overline{\lim}_{\substack{t \rightarrow +\infty \\ t \in E}} \frac{1}{V(t)} \left[\sup_{t \leq t' \leq t+h} |\alpha(t') - \alpha(t)| \right].$$

$w_V(\alpha, E, h)$ peut prendre une valeur finie positive ou nulle ou la valeur $+\infty$, et c'est une fonction non décroissante de h .

On désigne par $w_V(\alpha, h)$ la valeur de $w_V(\alpha, E, h)$ pour E égal à l'ensemble de tous les nombres positifs.

Ou bien $w_V(\alpha, h) = +\infty$ quel que soit h positif, ou bien $w_V(\alpha, h) < +\infty$ quel que soit h positif.

Dans ce dernier cas, quand h tend vers zéro, $w_V(\alpha, h)$ tend vers une limite finie $w_V(\alpha, +0)$ et, quel que soit E , $w_V(\alpha, E, h)$ tend vers une limite finie $w_V(\alpha, E, +0)$.

De plus, on a aussi ou bien $w_V(\alpha, h) > 0$ quel que soit h positif, ou bien $w_V(\alpha, h) = 0$ quel que soit h positif.

Dans le cas où $\alpha(t)$ est réelle, on pose

$$-w'_V(\alpha, E, h) = \lim_{\substack{t \rightarrow +\infty \\ t \in E}} \frac{1}{V(t)} \left\{ \inf_{t \leq t' \leq t+h} [\alpha(t') - \alpha(t)] \right\}$$

et

$$w''_V(\alpha, E, h) = \overline{\lim}_{\substack{t \rightarrow +\infty \\ t \in E}} \frac{1}{V(t)} \left\{ \sup_{t-h \leq t' \leq t} [\alpha(t') - \alpha(t)] \right\}.$$

$w'_V(\alpha, E, h)$ et $w''_V(\alpha, E, h)$ sont positifs ou nuls et finis ou non, et ce sont des fonctions non décroissantes de h . On désigne par $w_V(\alpha, h)$ leur valeur commune pour E égal à l'ensemble de tous les nombres positifs.

Ou bien $\varpi_v(\alpha, h) = +\infty$ quel que soit h positif, ou bien $\varpi_v(\alpha, h) < +\infty$ quel que soit h positif.

Dans ce dernier cas, quand h tend vers zéro, $\varpi_v(\alpha, h)$ tend vers une limite finie $\varpi_v(\alpha, +0)$ et, quel que soit E , $\varpi'_v(\alpha, E, h)$ et $\varpi''_v(\alpha, E, h)$ tendent vers des limites finies $\varpi'_v(\alpha, E, +0)$ et $\varpi''_v(\alpha, E, +0)$.

De plus, on a aussi ou bien $\varpi_v(\alpha, h) > 0$ quel que soit h positif, ou bien $\varpi_v(\alpha, h) = 0$ quel que soit h positif.

2. Ceci étant, supposons que $\alpha(t)$ soit mesurable et que l'intégrale $\int_0^\infty e^{-st} \alpha(t) dt$ soit convergente pour $\Re[s] > 0$ et égale à $f(s)$.

On a alors les théorèmes suivants :

THÉOREME I. — HYPOTHÈSES. — 1° Ou bien $\rho > -p$, ou bien $\rho = -p$ et $t^p V(t)$ est non décroissante, p étant un entier ≥ 0 . On pose $t^p V(t) = V_1(t)$.

2° Quand s tend vers 0 dans le demi-plan $\Re[s] > 0$, on a

$$f^p(s) = O\left[V_1\left(\frac{1}{r}\right)\varphi(r)\right],$$

où $r = |s|$ et $\varphi(t)$ est une fonction positive définie pour t positif assez petit, non croissante et telle que les intégrales $\int_0^\infty \varphi(t) dt$ et $\int_0^\infty \varphi(t) \log V_1\left(\frac{1}{t}\right) dt$ soient convergentes ⁽²⁾.

3° Ou bien $\varpi_v(\alpha, h) = 0$, ou bien $\alpha(t)$ est réelle et $\varpi_v(\alpha, h) = 0$.

CONCLUSION. — Quand t tend vers $+\infty$, $\alpha(t) = o[V(t)]$.

THÉOREME II. — HYPOTHÈSES. — 1° Comme dans le théorème I.

2° Pour chaque y réel, il existe une fonction $\varphi_y(t)$ ayant les propriétés indiquées ci-dessus pour $\varphi(t)$ telle que, quand s tend vers zéro dans le demi-plan $\Re[s] > 0$,

$$f^p(iy + s) = O\left[V_1\left(\frac{1}{r}\right)\varphi_y(r)\right].$$

3° Ou bien $\varpi_v(\alpha, h) < +\infty$, ou bien $\alpha(t)$ est réelle et $\varpi_v(\alpha, h) < +\infty$.

CONCLUSION. — Quel que soit E , on a

$$\overline{\lim}_{\substack{t \rightarrow +\infty \\ t \in E}} \left| \frac{\alpha(t)}{V(t)} \right| \leq \varpi_v(\alpha, E, +0)$$

⁽¹⁾ Pour le cas particulier où $V(t) = 1$, $p = 0$, des résultats analogues aux nôtres ont été établis par M. RIESZ, *Acta Lit. ac Scient. Univ. Hung.*, **2**, 1924, p. 18-31; A. E. INGHAM, *Proc. London Math. Soc.*, **38**, n° 2, 1935, p. 458-480 et J. KARAMATA, *Math. Zeits.*, **38**, 1934, p. 701-708 et *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 888-890.

⁽²⁾ Si $V(t) = \frac{1}{t^p}$, ces conditions se réduisent à la convergence de $\int_0^\infty \varphi(t) dt$. Si $p > -p$, elles se réduisent à la convergence de $\int_0^\infty \varphi(t) \log \frac{1}{t} dt$.

et, si $\alpha(t)$ est réelle,

$$-\varpi''_V(\alpha, E, +0) \leq \lim_{\substack{t \rightarrow +\infty \\ t \in E}} \frac{\alpha(t)}{V(t)} \leq \overline{\lim}_{\substack{t \rightarrow +\infty \\ t \in E}} \frac{\alpha(t)}{V(t)} \leq \varpi'_V(\alpha, E, +0).$$

En particulier, si $\varpi_V(\alpha, +0) = 0$, ou si $\alpha(t)$ est réelle et $\varpi_V(\alpha, +0) = 0$, on a $\alpha(t) = o[V(t)]$ pour t tendant vers $+\infty$.

Du point de vue pratique, au lieu d'appliquer directement les théorèmes I ou II, on aura généralement à les appliquer après avoir retranché de $\alpha(t)$ une fonction $\beta(t)$ convenablement choisie.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur le module des fonctions entières.

Note de M. **WALTER K. HAYMAN**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Soient $f(z)$ une fonction entière, non constante et $M(r)$, $\mu(r)$ le maximum, minimum de $|f(z)|$ sur $|z| = r$. L'inégalité

$$(1) \quad \frac{1}{\mu(r)} > M(r)^{C \log \log \log M(r)}$$

est possible pour r assez grand, si $C < A_0$ mais pas si $C > A_0$, où A_0 est une constante absolue positive. Ceci remplace une hypothèse de Wiman ⁽¹⁾.

On sait depuis M. A. Wiman ⁽¹⁾ que si $f(z)$ n'a pas de zéros on a

$$(2) \quad \frac{1}{\mu(r)} < [M(r)]^{1+\varepsilon}$$

pour des r aussi grands que l'on veut. M. Wiman avait pensé que ceci reste vrai pour une fonction générale. Plus récemment M. A. Beurling ⁽²⁾ a démontré que (2) a lieu pour une fonction entière générale si $\mu(r)$ est remplacé par $|f(re^{\theta i})|$ pour θ fixe. Cependant (1) est possible. Soit

$$f(z) = \prod_{n=1}^{\infty} \left[1 + \frac{(1+z)^n}{n^n} \right]^{2^n}.$$

On a

$$\log M(r) < \Lambda 2^r, \quad r > 0.$$

D'autre part si $r > 2$, $f(z)$ a un zéro z_1 avec $r - (A/r) < |z_1| < r$, ayant un ordre de multiplicité au moins égal à $(1/2) 2^r$. Si z_0 est le point le plus proche de ce zéro sur le cercle $|z| = r$, on a, en utilisant le lemme de Schwarz,

$$\begin{aligned} |f(z_0)| &\leq |z_1 - z_0|^{2^{r-1}} M(r+1) \\ &\leq \exp - \Lambda 2^r \log r, \end{aligned}$$

si r est assez grand. Enfin on déduit (1) si C est assez petit.

⁽¹⁾ *Acta Math.*, **41**, 1918, p. 1-28.

⁽²⁾ *Duke Jour.*, **16**, 1949, p. 355-359.

On peut démontrer aussi que (1) est impossible si C est trop grand. Soit

$$(3) \quad h \geq \frac{r}{[\log \log M(r)]^2}$$

et soient a_1, a_2, \dots, a_N les zéros de $f(z)$ dans le cercle $|z - z_0| \leq h$. Alors on aura pour des r aussi grands que l'on veut, et un h satisfaisant (3)

$$(4) \quad N + \left| \log \left| f(z_0) \prod_{n=1}^N \frac{h}{z_0 - a_n} \right| \right| \leq A \log M(r), \quad r < |z_0| \leq r + h.$$

Il est possible de trouver un cercle $|z| = \rho$ avec $r \leq \rho \leq r + h$ sur lequel

$$\log \prod_{n=1}^N \left| \frac{z_0 - a_n}{h} \right| > -A \log M(r) \left(\log \frac{r}{h} + 1 \right).$$

En utilisant (4) on déduit que (1) est fausse pour des r aussi grands que l'on veut si C est une constante absolue assez grande. On peut donc prendre pour A_0 la borne supérieure des constantes C pour lesquelles (1) est possible.

Pour les fonctions d'ordre fini (1) est impossible. En effet on sait, depuis M. J. E. Littlewood ⁽³⁾, que l'inégalité

$$(5) \quad \frac{1}{\mu(r)} > [M(r)]^C$$

pour r assez grand est possible seulement si $C \leq C(k)$ où la constante $C(k)$ ne dépend que de l'ordre k de $f(z)$. Depuis M. G. Valiron ⁽⁴⁾ et M. A. Wiman ⁽⁵⁾ on sait que $C(k) = -\cos \pi k$, $0 \leq k \leq 1$. Si $k > 1$ la valeur exacte de $C(k)$ est inconnue. Mais on peut remplacer (3) par

$$h > \frac{r}{k}$$

dans ce cas, de sorte que l'on déduit de l'inégalité (4) $C(k) \leq A_1[\log k + 1]$. Par des exemples analogues à celui donné ci-dessus on montre que (5) est en effet possible avec $C > A_2[\log k + 1]$, de sorte que

$$A_2(\log k + 1) < C(k) < A_1(\log k + 1) \quad (1 < k < \infty).$$

De l'inégalité (4) on peut déduire aussi le résultat suivant qui complète celui de Beurling.

⁽³⁾ *Proc. Lond. Math. Soc.*, 6, 1908, p. 189-204.

⁽⁴⁾ *Thèse*, Paris, 1914.

⁽⁵⁾ *Math. Ann.*, 76, 1914, p. 197-211.

Soit Γ un continu quelconque s'étendant à l'infini. Alors il existe z sur Γ pour lequel $|f(z)| > [M(z)]^{-A_3}$.

Le théorème de Beurling démontre que si Γ est une droite passant par l'origine, on peut remplacer A_3 par $1 + \varepsilon$.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Étude géométrique du problème de la compatibilité des lois de probabilités.* Note de M. JEAN BASS, présentée par M. Henri Villat.

1. Dans une Note précédente (1) j'ai énoncé le problème de la compatibilité des lois de probabilités de trois couples aléatoires (Y, Z) , (Z, X) , (X, Y) . Je me propose de reprendre la question en utilisant les remarques suivantes :

A X j'associe la fonction aléatoire stationnaire e^{ixt} , et à cette fonction aléatoire, suivant la méthode de Karhunen (2), un espace de Hilbert L_1 . Comme e^{ixt} est continue, L_1 est séparable, et contient une base dénombrable. L_1 contient le vecteur U correspondant à $t = 0$, c'est-à-dire à la variable aléatoire qui prend sûrement la valeur 1. La fonction caractéristique de X est le produit scalaire (e^{ixt}, U) dans L_1 . J'associe de même au couple (Y, Z) un espace de Hilbert L_{23} , qui contient aussi le vecteur U . Pour représenter par un produit scalaire la fonction caractéristique de (X, Y, Z) , il faut se placer dans l'espace L_{123} somme de L_1 et L_{23} , compte tenu du vecteur commun U . Je vais montrer comment se construit L_{123} dans le cas où X, Y, Z prennent un nombre fini de valeurs.

2. X, Y, Z prennent respectivement n, n', n'' valeurs x_j, y_k, z_l . Soient a_j, b_k, c_l les probabilités de ces valeurs, $\varphi_1(t), \varphi_2(t), \varphi_3(t)$ les fonctions caractéristiques de X, Y, Z , p_{kl}, q_{ij}, r_{jk} les probabilités des couples $(Y, Z), (Z, X), (X, Y)$, $\varphi_{23}, \varphi_{31}, \varphi_{12}$ les fonctions caractéristiques correspondantes.

L_1 est un espace à n dimensions. Soit A_j une base orthonormale dans L_1 . On a

$$(1) \quad e^{ixt} = \sum_j \sqrt{a_j} e^{ix_j t} A_j, \quad U = \sum_j \sqrt{a_j} A_j.$$

Faisons un changement de base orthonormale tel que, parmi les nouveaux axes U_j , se trouve U :

$$(2) \quad e^{ixt} = \sum_{j'} U_{j'} \sum_j \sqrt{a_j} \omega_{jj'} e^{ix_j t}, \quad A_j = \sum_{j'} \omega_{jj'} U_{j'}, \quad U_n = U.$$

Le coefficient de U_n dans le développement de e^{ixt} est $\varphi_1(t)$.

(1) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 755.

(2) *Ann. Ac. Sc. Fennicæ*, A, I, 37, 1947.

Rapportons de même l'espace L_{23} à $n'n''$ dimensions à une base ortho-normale B_{kl} :

$$(3) \quad e^{i(y't' + z't'')} = \sum_{kl} \sqrt{p_{kl}} e^{i(y'_{kl}t' + z'_{kl}t'')} B_{kl}, \quad U = U_n = \sum_{kl} \sqrt{p_{kl}} B_{kl}.$$

Définissons un espace L à $n'n''(n-1)$ dimensions par la base B_{kl} , U_1, \dots, U_{n-1} , non orthogonale. Posons

$$(4) \quad \lambda_{\alpha kl} = (U_\alpha, B_{kl}), \quad X_{\alpha kl} = \sqrt{a_\alpha p_{kl}} \sum_{\alpha'} \omega_{\alpha'\alpha} \lambda_{\alpha' kl}, \quad \alpha, \alpha' \leq n-1.$$

Pour que L puisse être construit, il faut et il suffit que sa métrique soit positive. C'est là une condition *nécessaire* de compatibilité C_1 , facile à écrire. Mais tout espace L ne permet pas de définir une loi de probabilité. Écrivons en effet la fonction caractéristique Φ_{123} de (X, Y, Z) , produit scalaire de e^{ix} et $e^{i(y't' + z't'')}$ dans L :

$$(5) \quad \Phi_{123}(t, t', t'') = \varphi_1(t) \varphi_{23}(t', t'') + \sum_{jkl} \sqrt{a_j} \sqrt{p_{kl}} e^{i(x_{jkl}t + y'_{kl}t' + z'_{kl}t'')} \sum_{\alpha} \omega_{j\alpha} \lambda_{\alpha kl} \quad (\alpha \leq n-1).$$

C'est une fonction caractéristique si les probabilités qu'on en tire sont comprises entre 0 et 1. D'où des conditions C_2 sur la structure de L , qui contiennent C_1 , et s'expriment par des inégalités entre les $\lambda_{\alpha kl}$. Mais les $\lambda_{\alpha kl}$ sont liés par les relations qui expriment que U est dans L_{23} et que φ_{31} et φ_{12} sont des fonctions caractéristiques connues. On trouve que, dans l'espace à $(n-1)n'n''$ dimensions, le point $X_{\alpha kl}$ appartient à une variété V à $(n-1)(n'-1)(n''-1)$ dimensions :

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} (V) \quad \sum_{k=1}^{n'} X_{\alpha k \gamma} = q_{\gamma \alpha} - a_\alpha c_\gamma, \quad \sum_{l=1}^{n''} X_{\alpha \beta l} = r_{\alpha \beta} - a_\alpha b_\beta, \quad \sum_{kl} X_{\alpha kl} = 0 \\ (\alpha \leq n-1; \beta \leq n'-1; \gamma \leq n''-1). \end{array} \right.$$

C_2 exprime que la variété (V) traverse le polyèdre P défini par les $nn'n''$ inégalités

$$(7) \quad -a_\alpha p_{kl} \leq X_{\alpha kl}, \quad \sum_{\alpha} X_{\alpha kl} \leq a_n p_{kl} \quad (\alpha \leq n-1).$$

Si les probabilités a, b, c, p, q, r sont numériquement données, on peut toujours résoudre le problème de géométrie ainsi énoncé. Si C_2 est vérifiée, à tout point $X_{\alpha kl}$ de V intérieur à P correspond une fonction caractéristique (5). Il est plus difficile d'écrire *a priori* les conditions sur les données pour que C_2 soit vérifiée.

Dans le cas simple où $n = n' = n'' = 2$, P se réduit à un parallélépipède de l'espace à quatre dimensions. V est une droite, et C_2 exprime que V rencontre P . On sait alors écrire en détails les conditions de compatibilité. L'espace L à

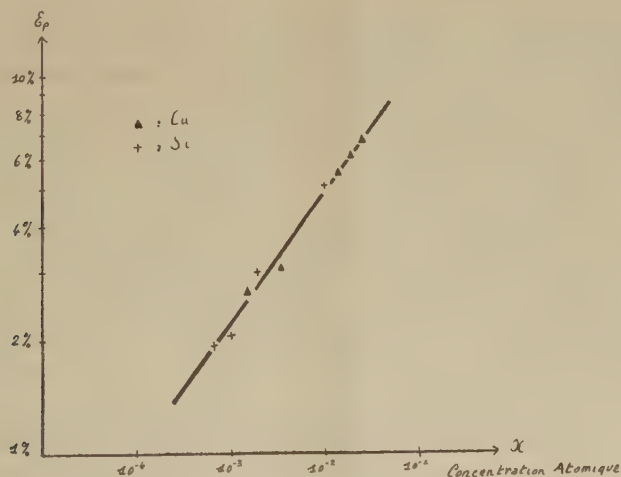
cinq dimensions dépend d'un paramètre (orientation du plan $U_1 U_2$ par rapport aux quatre B_{kl} qui encadrent L_{23}). La condition C_1 , qui permet de construire L , mais ne garantit pas que Φ_{123} soit une fonction caractéristique, coïncide avec la condition non nécessaire que j'ai signalée sans explications dans ma Note précédente (¹).

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Influence des impuretés sur la forme des courbes de traction.* Note de M. BERNARD JAUL, présentée par M. Pierre Chevenard.

Au cours d'une étude détaillée de la forme des courbes de traction des métaux recristallisés (¹), nous avons mis en évidence un point particulier des courbes de traction à partir duquel le mécanisme de la déformation devenait différent; on voyait apparaître à partir de l'allongement correspondant à ce point une fragmentation des grains en blocs légèrement désorientés.

La particularité de cet allongement critique est qu'il reste toujours le même pour un même métal, que l'on fasse varier la vitesse de traction, la grosseur des grains cristallins ou le diamètre de l'éprouvette.

Nous avons fait environ 250 essais de traction à froid sur un aluminium raffiné (99,99 % Al) et nous avons trouvé qu'en moyenne ce point de transition se trouvait à un allongement $\varepsilon_p = 1,5 \%$, les écarts par rapport à cette valeur étant inférieurs à 0,2 %. Cet allongement est donc caractéristique d'un métal à la température ambiante.



Conseillé par M. Crussard, j'ai étudié l'influence d'additions susceptibles de former des solutions solides dans l'aluminium. La figure représente la variation de l'allongement critique ε_p en fonction du nombre d'atomes dissous

(¹) C. CRUSSARD et B. JAUL, *Revue de Métallurgie*, 56, 1950, p. 589.

de silicium et de cuivre. Les points s'alignent sur une droite de pente $1/3$; l'allongement nécessaire pour obtenir la fragmentation peut donc se déduire de la teneur en atomes étrangers par une relation de la forme

$$\varepsilon_p = k \sqrt[3]{x}.$$

Nous avons étudié l'influence de divers éléments en solution dans l'aluminium : les effets sur ε_p d'atomes de zirconium, de manganèse, de tungstène sont les mêmes que ceux du silicium et du cuivre. L'effet du magnésium paraît moins fort (on a pour le magnésium : $k = 0,15$ alors que pour les autres on trouve $k = 0,22$).

Par contre le fer (peu soluble et diffusant difficilement) et le calcium (à très gros atomes) restent sans effet sur la valeur de ε_p .

On peut donc supposer que dans la première partie de la déformation plastique, les dislocations et les atomes étrangers se déplacent pour prendre un ordre permettant une fragmentation des grains, les joints de la sous-structure pouvant être formés par des dislocations et des impuretés. La présence de ces dernières augmentant le premier domaine de déformation, il y aura plus de dislocations à l'apparition de la fragmentation et celle-ci sera plus fine.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Note sur la localisation de l'origine de la rupture, dans la traction de l'acier doux.* Note de MM. **GEORGES A. HOMÈS** et **JACQUES GOUZOU**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Au cours d'une étude micrographique et microcinématographique du mécanisme cristallin de la rupture d'un métal sollicité par traction ⁽¹⁾, nous avons été frappés par les deux faits suivants :

1° le caractère fréquemment brutal de la cassure, même lorsque l'éprouvette est sollicitée progressivement;

2° la fréquence des cas où la fissure finale observable en surface s'amorce en plein centre d'une face d'éprouvette plate plutôt qu'au bord.

Nous avons ainsi été conduits à supposer que l'amorce de la rupture se produit souvent dans des cristaux situés dans la profondeur du métal. Ce que nous observons en surface, en sollicitant sous le microscope une éprouvette préalablement polie et attaquée, serait le développement d'une fissure déjà très avancée, arrivant même, en général, au terme de sa propagation.

Pour avoir une preuve ou tout au plus une meilleure présomption de cette hypothèse, nous avons interrompu un essai sur feuillard d'acier extra doux au moment où une cassure transversale apparaissait en surface. Nous avons ensuite examiné en micrographie des tranches successives de l'éprouvette,

(¹) Suite des recherches publiées dans la *Revue de Métallurgie*, 47, n° 9, 1950, p. 678-692.

découpées parallèlement à l'axe de traction (et au sens de laminage) et perpendiculairement aux faces du feuillard. L'axe du microscope était donc perpendiculaire à l'axe de traction et parallèle au plan de laminage.

Le profil de la déchirure se modifie en fonction de la profondeur et semble indiquer qu'elle s'est propagée de l'intérieur de l'éprouvette vers la périphérie. Notre figure 1 représente la micrographie de l'une des tranches.

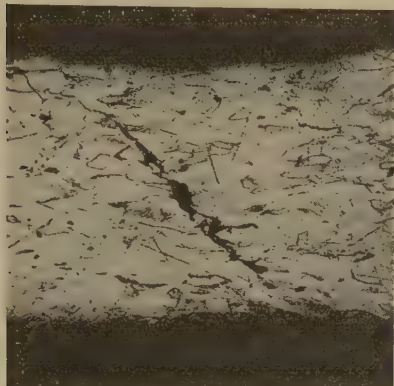


Fig. 1.

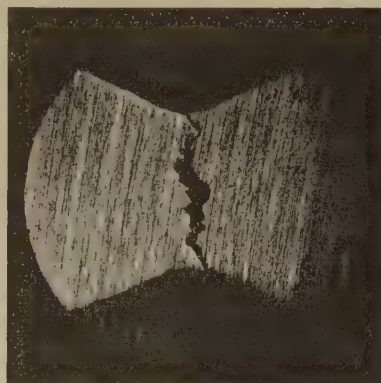


Fig. 2.

Fig. 1. — Micrographie de la partie centrale d'une éprouvette en acier doux sollicitée par traction jusqu'au moment où la rupture est seulement amorcée. Aspect de la déchirure aux environs de sa source. Grossissement 100 \times .

Fig. 2. — Macro-photographie d'une éprouvette en acier doux cassée par traction. Les deux moitiés ont été placées face à face, puis sciées longitudinalement. Grossissement 10 \times .

Nous avons réussi à répéter cet essai. Bien que le petit nombre de nos expériences nous incite à la prudence, nous croyons pouvoir affirmer qu'une éprouvette prismatique sollicitée en traction lente se brise, après forte ou faible déformation selon les circonstances (nature du matériau, vitesse, température, etc.) à partir de cristaux situés dans la profondeur du métal.

D'autre part, la fissure est le plus souvent transcristalline : le clivage intervient plus que l'arrachement après glissement. Nous nous demandons même si les mécanismes de rupture et de déformation sont aussi liés qu'on le pense généralement.

Ces observations, à l'échelle des cristaux, recoupent des résultats connus à l'échelle macroscopique. En voici deux exemples :

Par le procédé de la « flash radiography », on a observé des cavités dans des pièces homogènes en acier un peu avant la rupture par choc.

D'autre part D. J. Mc Adam Jr et R. W. Mebs ⁽²⁾ ont observé sur certaines qualités de *cuivre* et de *métal Monel* des ruptures d'éprouvettes de traction

(²) *Trans. A.I.M.M.E., Iron and Steel Division*, 162, 1945, p. 474-537.

s'amorçant au centre de l'éprouvette. Ces ruptures se signalaient par une chute anormale de l'effort enregistré par la machine de traction. En interrompant l'essai avant la rupture, et en sciant l'éprouvette longitudinalement, ces auteurs ont trouvé dans l'axe, l'amorce de rupture qui avait provoqué la diminution d'effort enregistrée par la machine. En remplaçant l'une en face de l'autre deux demi-éprouvettes obtenues après rupture complète, et en sciant l'ensemble longitudinalement, ils ont observé une cavité, provenant du fait que la déformation s'est poursuivie dans la zone périphérique après la rupture de la partie centrale.

Nous avons également observé cet effet sur certains *aciers* doux, comme le montre notre figure 2. On y observe nettement une déformation plastique plus marquée dans la zone périphérique de notre éprouvette.

Il paraît souhaitable de développer les recherches en vue de savoir si l'amorce interne des cassures par traction est générale ou non, d'autant plus qu'en fatigue, on admet que les fissures naissent en surface.

RADIOASTRONOMIE. — *Sur un mécanisme d'émission radioélectrique coronale.*

Note (*) de M. **YVES ROCARD**, présentée par M. Jean Cabannes.

Depuis quelques années, cherchant à établir un mécanisme qui rende compte de la production des bruits électromagnétiques solaires, j'ai d'abord éliminé tous les cas où l'on n'a pas affaire à un grand nombre d'électrons vibrant en phase, comme étant incapables de sortir assez d'énergie, les expériences de laboratoire créant un bruit par un champ magnétique dans un tube à décharge prêtant d'ailleurs à la même remarque. C'est ce genre d'indications, non publiées, auxquelles J. Blum, J. Denisse, J. Steinberg se réfèrent dans leur Note récente ⁽¹⁾. Mais ces mêmes auteurs semblent bien avoir découvert le phénomène fondamental à la base du bruit solaire, en décrivant un « burst » élémentaire de durée moyenne 0,2 seconde, n'existant que dans une largeur de bande de 3 à 4 Mcs, et suivi assez souvent d'un second burst 2 ou 3 secondes après. On ne saurait trop insister sur l'importance de cette découverte, même si elle a besoin d'être précisée dans l'avenir, car elle nous donne le phénomène élémentaire à expliquer.

L'objet de cette Note est de proposer un mécanisme possible. Il s'agit de provoquer un déplacement d'ensemble d'un grand nombre d'électrons dans le milieu coronal fortement ionisé. Une *onde de choc* de type hydrodynamique en fournit le moyen. Raisonnons sur une onde de choc intense, elle avance avec un rapport de densité amont/aval avoisinant 4, des rapports de pressions et de

(*) Séance du 5 février 1951.

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 485.

températures beaucoup plus grands, et une vitesse de propagation qui peut être de l'ordre de la vitesse d'agitation des électrons dans le milieu aval. On trouve sur ce front d'onde des protons et des atomes H sur lesquels les électrons du milieu aval vont se réfléchir en repartant avec une vitesse, disons doublée. Par ce mécanisme, les charges négatives fuient devant le front d'onde, et l'onde de choc en avançant crée automatiquement *une polarisation d'ensemble du milieu aval devant elle*. Ceci entraîne divers effets :

1. Le jet d'électrons ainsi lancé avec la vitesse V_1 dans le plasma aval immobile, de pulsation propre $\omega_2^2 = 4\pi\nu_2(e^2/m)$ (ν_2 nombre d'électrons par centimètre cube de ce plasma) y amplifie toute excitation sinusoïdale de pulsation ω inférieur à ω_2 , selon la loi ⁽²⁾,

$$e^{\frac{\omega_1 \omega}{\nu_1 \sqrt{\omega_2^2 - \omega^2}} z} \sin\left(\omega t - \frac{\omega}{V_1} z\right), \quad \text{en posant } \omega_1^2 = 4\pi\nu_1 \frac{e^2}{m},$$

ν_1 étant le nombre d'électrons par centimètre cube animés de cette vitesse d'ensemble V_1 (ici, $\nu_1 \leq \nu_2$).

2. Les électrons lancés laissent derrière eux une densité de charge positive qui exerce sur eux une force de rappel; si l'on intègre pour les abscisses z successives, on trouve une force qui pour chacun vaut $2\pi\nu_1 e^2 z$, et même $4\pi\nu_1 e^2 z$ si l'on tient compte des électrons qui ont précédé celui que l'on considère, d'où, après lancement, un mouvement selon la loi

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + 4\pi\nu_1 e^2 z = 0,$$

d'où pour ce mouvement la pulsation propre déjà appelée ω_1 , inférieure à ω_2 , donc amplification automatique ensuite par le plasma.

3. Cependant, pour une amplification efficace, il faut ω_1 peu inférieur à ω_2 , or ν_1 est inférieur à ν_2 à moins qu'on ne rajoute aux électrons réfléchis du milieu aval des électrons s'échappant eux-mêmes du milieu amont. C'est donc dans des cas assez rares, appelant une onde de choc sans doute assez intense, qu'on aura la chance de voir se créer l'instabilité créant le burst. Celui-ci, d'autre part, doit normalement s'effondrer quand la bouffée d'électrons lancée est dispersée dans les chocs, augmentant localement ν_2 et faisant tomber l'amplification. Si l'on prend $\nu_2 = 10^{11}$ à 10^9 , on trouve $\omega_2/2\pi = 2000$ à 200 Mc/sec, et l'on a des durées de libre parcours d'électrons de l'ordre de 0,2 à 0,5 seconde, toutes données convenant à peu près, la largeur de quelques Mc/sec du burst paraissant liée aux conditions (ω voisin de ω_2) qui procurent une amplification importante.

4. L'instabilité du plasma quand les conditions d'émission du burst sont

⁽²⁾ Idée originale de A. V. HAEFF, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1546. Calculs simplifiés Y. ROCARD, *Rev. Sc.*, 1949, p. 148. Voir encore BOHM et GROSS, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1864.

remplies provoque aussi une amplification mécanique des déplacements de charges et détruit ainsi l'état stationnaire sur le front de l'onde de choc. Le burst une fois effondré, et l'onde de choc restant en gros apte à créer encore des bursts dans des plasmas semblables, un nouveau burst pourra prendre naissance au bout d'une certaine constante de temps de retour à l'état stationnaire. Si cette constante de temps est de 2 ou 3 secondes (*cf.* Blum-Denis-Steinberg), elle représente 7 à 10 chocs successifs pour les particules, ce qui est admissible. L'onde de choc a cependant parcouru 10 000^{km} peut-être pendant ce temps, elle trouve des plasmas de densité différente, elle se disperse elle-même, et ce mécanisme ne peut se répéter longtemps.

Finalement, nous résumons ainsi : du fait de la grande différence de masse entre électrons et protons, une onde de choc dans un plasma y excite des oscillations en séparant en quelque sorte les électrons par un effet très puissant de diffusion thermique. Si l'onde de choc satisfait à une condition d'intensité, un véritable accord de l'excitation avec la fréquence propre du plasma se produit, d'où émission d'un burst à l'instant où cet accord se produit. Quant à la naissance des ondes de choc dans le milieu, nous ne dirons rien de plus que ce qu'ont déjà envisagé les astrophysiciens : les éruptions, les protubérances ont évidemment ce caractère. Il est possible que tous les « grains de riz » du Soleil traduisent l'arrivée d'une onde de choc. Enfin tout bolide de dimensions non négligeables en engendre forcément.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur l'évaporation des goudrons.*

Note de M. **ANDRÉ LÉAUTÉ**, présentée par M. Albert Caquot.

Le choix de critères en vue de prévoir la durée de service des goudrons sur les routes a fait naître des divergences de vues entre divers pays et même entre techniciens français.

Dans le passé, les cahiers de charges codifiaient surtout les résultats de la distillation fractionnée; on pouvait objecter qu'il n'y a pas de lien direct entre la durée de service d'un goudron et son fractionnement par distillation. Comme il avait été signalé ⁽¹⁾ qu'exposé à l'air en couche mince, le goudron vieillit surtout par évaporation, on aurait pu logiquement prendre la perte de poids par évaporation comme critère. Cette voie n'a pas été suivie jusqu'ici, mais l'Administration française a introduit dans ses cahiers de charges la notion de température de ramollissement superficiel : celle-ci est liée à la formation d'une pellicule qui, après un certain temps et pour une certaine température, se constitue à la surface des goudrons épandus en couche mince, tandis qu'elle reprend la forme liquide à une température plus haute. Encore s'ouvre-t-il une troisième voie pour formuler un pronostic sur la durée de service des goudrons pour route : elle consiste ⁽²⁾ à observer le

⁽¹⁾ A. LÉAUTÉ, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1729.

⁽²⁾ R. LACAU et A. LÉAUTÉ, *Rapport du Ministère des Travaux Publics à la Semaine internationale de la route* (1936).

dimensions et l'écartement des corps figurés que l'examen microscopique des goudrons fait apparaître au sein de leur liquide intergranulaire.

Il s'attache donc un réel intérêt à mettre en lumière les liens encore inconnus, qui unissent la vitesse d'évaporation des goudrons, leur température de ramollissement superficiel et la disposition de leurs éléments figurés. Cette dépendance ne saurait être élucidée que par une étude à la fois théorique et expérimentale du mécanisme que met en jeu l'évaporation des goudrons.

L'étude théorique de l'évaporation d'un goudron, c'est-à-dire d'un liquide complexe contenant des corps figurés qui baignent dans une phase continue, ne peut toutefois porter que sur un modèle reflétant la structure moyenne. J'ai assimilé une nappe de goudron épandue sur un substratum imperméable à la superposition de strates ayant une hauteur constante $2l$, égale à l'écartement moyen des corps figurés; celui-ci est de l'ordre du millième de millimètre. Les corps figurés ne participent pas à l'évaporation et forment, par la constance presque rigoureuse de leur écartement, une ossature fixe. Entre eux, dans chaque strate, animées de mouvements thermiques, les molécules du liquide interstitiel sont en nombre variable selon la strate considérée; leur nombre n par unité de volume, qui est fonction de la hauteur z , diminue quand on s'approche de la surface libre, au voisinage de laquelle la phase continue se trouve en l'état d'un liquide de moins en moins condensé.

Chaque strate reçoit des molécules des deux strates contiguës et leur en cède; mais ces échanges sont gênés par les corps figurés, contre lesquels bute le mouvement vertical de certaines molécules. Au contraire, dans les limites d'une strate, les mouvements verticaux ne sont pas perturbés. Mon hypothèse de base a consisté à admettre que le nombre n reste constant dans une strate et varie d'une strate à l'autre.

Le nombre de molécules qui, en une seconde, traversent, de bas en haut, chaque centimètre carré d'un plan horizontal, de cote z , peut être tenu pour proportionnel à la densité de la strate d'où ces molécules proviennent et on l'exprime par le produit $\beta(n - l\partial n/\partial z)$, l'axe des z étant orienté en sens inverse de la pesanteur; pareillement, on donne la forme $\beta(n + l\partial n/\partial z)$ au nombre de molécules qui traversent de haut en bas la même surface dans le même temps. Le rapport η du nombre n à sa valeur initiale n_0 , indépendante de z , satisfait à l'équation

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \beta l \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2}.$$

On introduit donc une fonction holomorphe $\pi(w)$ d'une variable complexe w ; et l'on pose

$$\eta = \frac{1}{2\pi i} \int e^{\eta w} \left(1 - \frac{2e^{\tau w}}{\pi(w)} \right) \frac{dw}{w};$$

l'intégrale est prise le long d'une circonférence entourant les zéros de $\pi(w)$

sans passer par aucun d'eux et l'on écrit abrégativement,

$$\tau = \frac{1}{2} \frac{z}{z_0}, \quad \theta = \frac{\beta l}{4 z_0^2} t,$$

z_0 étant la hauteur de la nappe.

Il faut ensuite écrire que le goudron est épandu sur un support imperméable. On l'exprime en égalant le flux entrant au flux sortant; cette condition est remplie si $\pi(\varpi)_0 = \pi(-\varpi)_0$.

A la surface supérieure, on ne retient que le cas où l'air est renouvelé assez activement pour que sa teneur en molécules du liquide intergranulaire reste négligeable; la nullité du flux entrant de haut en bas dans le goudron exige que :

$$\pi(\varpi) = e^{\frac{\omega}{2}} \left(\frac{h}{2\pi} \varpi + 1 \right) + e^{-\frac{\omega}{2}} \left(-\frac{h}{2\pi} \varpi + 1 \right),$$

en écrivant abrégativement h pour $\pi(l/z_0)$.

L'intégrale par laquelle on a exprimé η permet de suivre tout le processus de l'évaporation.

ÉLECTRONIQUE. — *Emploi des radio-éléments pour l'étude des cathodes à oxydes.*

Note de MM. JEAN DEBIESSE, JEAN CHALLANSONNET et GEORGES NEYRET, présentée par M. Camille Gutton.

Au cours de recherches sur le fonctionnement des cathodes à oxydes (¹), nous avons été amenés à irradier des cathodes nues de nickel, à un flux de neutrons. Ces cathodes deviennent plus ou moins radioactives, selon la composition des alliages de nickel, et sont génératrices de rayonnements β et γ . Dix jours après l'irradiation, l'activité de la plupart des cathodes est devenue petite, tandis qu'elle a une valeur déterminée importante pour quelques autres, provenant d'un même alliage de nickel. Après 180 jours, l'activité de ces cathodes a toujours la même valeur. Il faut attribuer cette propriété à un constituant spécifique de l'alliage de nickel, constituant que nous avons recherché. Cet alliage présente la composition suivante en pourcentage :

Ni.	Co.	Mg.	Cu.	Fe.	Mn.	Si.
98,65	0,7	0,3	0,06	0,08	0,08	0,035

Étudié à la chambre de C. T. R. Wilson, il manifeste l'existence

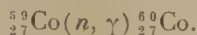
de γ d'énergie variant de 1,1 à 1,4 MeV;

de β d'énergie variant de 130 à 700 MeV;

de quelques β^+ .

(¹) JACQUELINE BEYDON, L. BEAUDOIN, J. CHALLANSONNET et J. DEBIESSE, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 353-354.

Dissous en solution chlorhydrique, il est possible de localiser l'activité de cet alliage de nickel dans la portion séparée à l' α -nitroso β -naphthol qui doit contenir le cobalt. Ainsi l'activité de cet alliage doit pouvoir être attribuée au $^{60}_{27}\text{Co}$ de période 5,3ans, qui provient de la réaction



Le $^{60}_{27}\text{Co}$ se transforme ensuite par émission d'un β (0,308 MeV) suivi de deux rayons γ (1,17 et 1,33 MeV) émis en cascade et légèrement convertis⁽²⁾. Nous avons cherché à vérifier ce résultat en l'utilisant pour un dosage quantitatif du cobalt dans les alliages de nickel.

Nous avons préparé par frittage une gamme d'alliages de nickel et de cobalt à partir de poudres de ces métaux purs. Ces pseudo-alliages ont des compositions en cobalt très voisines des chiffres respectifs suivants : 0, 0,5, 1, 2 et 5 %.

Nous avons soumis pendant 7 jours, à l'irradiation de la pile de Chatillon, ces divers alliages.

Étudiés au compteur de Geiger-Müller (compteur cloche) dans les mêmes conditions, ces divers échantillons ont des activités relatives, égales à 0, 0,56, 1, 2 et 4,7.

Ainsi le cobalt est bien responsable de l'activité du nickel.

Nous avons cherché à utiliser ces résultats pour un dosage quantitatif du cobalt contenu dans les nickels⁽³⁾.

La formule

$$I = \epsilon n \sigma f \frac{T_B}{T},$$

avec I, nombre de désintégrations par seconde; ϵ , coefficient d'efficacité 80/100; n , nombre d'atomes; σ , section efficace; f , flux des neutrons; T_B/T = temps d'irradiation/période, permet de calculer l'activité théorique.

Partant d'une plaquette de nickel de 2^e, contenant 0,5 % de cobalt (dosage chimique) irradié deux semaines à un flux de $6 \cdot 10^9$ neutrons/sec/cm² :

$$I = \frac{80}{100} \left(\frac{0,5 \times 2 \times 6 \cdot 10^{23}}{100 \times 60} \right) (30 \cdot 10^{-24}) (6 \cdot 10^9) \left(\frac{2}{260} \right), \quad I = 110\,400 \text{ coups/sec.}$$

Compte tenu de l'angle solide sous lequel est attaqué le compteur et de l'auto-absorption des β dans le nickel actif (épaisseur 500 μ), la plaquette de nickel au cobalt doit présenter une activité β calculée de 70 coups/sec, or nous avons mesuré expérimentalement 58 coups/sec.

Ayant étudié un nickel contenant 0,29 % de cobalt (analyse chimique),

⁽²⁾ M. DUQUESNE, G. KAYAS et G.-A. RENARD, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 693.

⁽³⁾ C. O. MUELHAUSE et G. E. THOMAS, *Emploi de la pile atomique pour les analyses chimiques*, (Nucléonics, 1950).

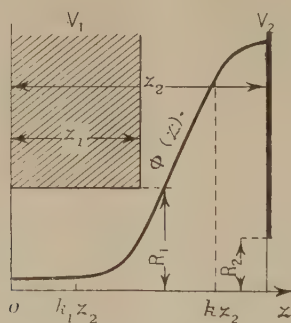
nous avons retrouvé sensiblement le même résultat (0,28 %) en utilisant les mesures d'activité de ce nickel après irradiation aux neutrons. La même technique permet de mettre en évidence la présence de 0^{105}_{55} de cobalt en mesurant l'extrait sec d'une dissolution d'un alliage de nickel dans l'acide chlorhydrique.

En conclusion, il est possible de préparer des cathodes émettant un rayonnement β et γ (période 5 ans) en irradiant aux neutrons des cathodes au Co. Cette activité permet un dosage qualitatif et quantitatif du cobalt dans les alliages de nickel. La méthode est extrêmement sensible.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Sur la théorie de la lentille électrostatique indépendante à électrode centrale épaisse*. Note (*) de M. ÉDOUARD REGENSTREIF, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous donnons ici une extension de la théorie établie précédemment ⁽¹⁾, ⁽²⁾ pour la lentille à électrodes minces.

I. *Distribution du potentiel sur l'axe*. — Soient (fig. 1) $2z_1$ l'épaisseur de l'électrode centrale et z_2 la distance des électrodes extérieures au plan de symétrie; les autres notations sont celles de ⁽¹⁾. Pour déterminer la distribution



du potentiel sur l'axe nous allons remplacer notre lentille par un système composé de quatre électrodes minces : les deux électrodes extérieures et les faces externes de l'électrode centrale. Nous supposons encore que le potentiel sur l'axe résulte d'une association linéaire des potentiels produits par chaque électrode, considérée séparément. On a donc dans ces conditions

$$(1) \quad \Phi(z) = a + b \left[(z + z_2) \operatorname{arctg} \frac{z + z_2}{R_2} + (z - z_2) \operatorname{arctg} \frac{z - z_2}{R_2} - (z + z_1) \operatorname{arctg} \frac{z + z_1}{R_1} - (z - z_1) \operatorname{arctg} \frac{z - z_1}{R_1} \right].$$

(*) Séance du 15 janvier 1951.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1311-1313.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1262-1264.

Des raisonnements analogues à ceux exposés dans notre premier travail permettent de calculer a et b . On trouve notamment pour les éléments du paramètre caractéristique de la lentille $x = \Phi(0)/\Phi(z_2)$ (dans le cas, pratiquement général, où $z_2 - z_1 > 3R_2$)

$$(2) \quad \Phi(0) = V_1 + (V_2 - V_1) \frac{2R_1 - \pi z_1 + 2z_1 \operatorname{arctg} \frac{z_1}{R_1}}{2R_1 - \pi z_1 + (z, R)}$$

et

$$(3) \quad \Phi(z_2) = V_1 + (V_2 - V_1) \left[1 - \frac{R_2}{2R_1 - \pi z_1 + (z, R)} \right],$$

avec

$$(z, R) = (z_1 + z_2) \operatorname{arctg} \frac{z_1 + z_2}{R_1} + (z_2 - z_1) \operatorname{arctg} \frac{z_2 - z_1}{R_1}.$$

Nous avons vérifié l'accord entre la théorie précédente et l'expérience;

a. par application numérique de la relation (2) aux lentilles épaisses mesurées par H. Bruck⁽³⁾;

b. par la détermination du rapport de blocage $(V_1/V_2)_{bl}$ résultant de la condition de passage en miroir $\Phi(0) = 0$. $(V_1/V_2)_{bl}$, directement mesurable sur la lentille est en bon accord avec les prévisions de la formule (2) qui fournit

$$(4) \quad \left(\frac{V_1}{V_2} \right)_{bl} = - \frac{2R_1 + 2z_1 \operatorname{arctg} \frac{z_1}{R_1} - \pi z_1}{(z, R) - 2z_1 \operatorname{arctg} \frac{z_1}{R_1}}.$$

II. *Trajectoires gaussiennes.* — Nous représenterons ici le potentiel sur l'axe par une droite centrale, deux paraboles intermédiaires et deux paraboles extérieures.

Les équations des trajectoires de Gauss, initialement parallèles à l'axe, s'écrivent dès lors dans les cinq régions définies

$$(5) \quad \begin{cases} r_1 = r_0 \operatorname{ch} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{arc} \sin \beta (z + z_2) \right], \\ r_2 = A \cos \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{arc} \operatorname{sh} \alpha (z + k_1 z_2) - \varphi \right], \\ r_3 = Cz + D, \\ r_4 = A_1 \cos \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{arc} \operatorname{sh} \alpha (z - k_1 z_2) - \varphi_1 \right], \\ r_5 = B_{sh}^{\operatorname{ch}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{arc} \sin \beta (z - z_2) - \psi \right] \end{cases}$$

avec

$$(6) \quad \alpha = \frac{1}{z_2} \sqrt{\frac{1}{(1-k_1)(k-k_1)}} \sqrt{\frac{1-x}{x}} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{z_2} \sqrt{\frac{1}{(1-k_1)(1-k)}} \sqrt{1-x}.$$

⁽³⁾ *Cahiers de Physique*, 1944, p. 15-28.

La continuité de la trajectoire et de sa dérivée permet de calculer de proche en proche les coefficients A , φ , C , D , A_1 , φ_1 , B et ψ , nécessaires à la détermination des

III. *Propriétés optiques de la lentille.* — Posons encore

$$(7) \quad \begin{cases} \lambda = \sqrt{\frac{k-k_1}{1-k}}, & \alpha_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{arc sh} \alpha (k-k_1) z_2, \\ \beta_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{arc sin} \beta (1-k) z_2, & \operatorname{tg} \gamma_0 = \lambda \operatorname{th} \beta_0. \end{cases}$$

On trouve pour la distance focale, tous calculs faits

$$(8) \quad \boxed{\frac{1}{f} = \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2}},$$

avec

$$(9) \quad \frac{1}{f_1} = \frac{\beta}{\lambda \sqrt{2}} (\operatorname{ch}^2 \beta_0 + \lambda^2 \operatorname{sh} \beta_0) \sin 2(\alpha_0 - \gamma_0),$$

$$(10) \quad \frac{1}{f_2} = -\frac{\alpha \beta k_1 z_2}{\lambda} \cos^2 \alpha_0 \operatorname{ch}^2 \beta_0 (\operatorname{tg} \alpha_0 - \operatorname{tg} \gamma_0)^2.$$

Ainsi, la lentille indépendante à électrode centrale épaisse peut être considérée comme un système de deux lentilles minces accolées. Le terme $1/f_1$ correspond au pouvoir convergent de la lentille mince et possède une structure oscillatoire. Le terme $1/f_2$ qui représente la contribution du paramètre *épaisseur* est toujours négatif.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Grilles supports en fils d'araignée pour Microscopie électronique.* Note (*) de MM. HENRI DESSENS et CHARLES FERT, présentée par M. Gaston Dupouy.

Il est possible d'utiliser, en Microscopie électronique et en Diffraction électronique, des grilles en fils d'araignée pour examiner, sans film support, de très fines particules.

Le diamètre de tels fils est parfois inférieur à 100 Å; leur emploi améliore les conditions de détection et d'examen de très petites particules.

Nous nous proposons de décrire une technique qui pourra venir en aide à tous ceux qui étudient de très petites particules à l'aide du microscope électronique.

1. *Préparation des grilles en fils d'araignée.* — Nous décrirons la technique de préparation que nous avons appliquée à une porte-grille ayant la forme d'une capsule cylindrique percée d'un trou de 0,5 à 1 mm pour le passage du

(*) Séance du 5 février 1951.

faisceau électronique (*fig. 1*). Il est facile d'adapter cette technique à d'autres types de portes-grilles.

La capsule est fixée à l'extrémité d'un fil de cuivre l coudé de manière qu'il soit facile de faire tourner à la main la capsule autour de $z'z$ (*fig. 2*).

L'araignée, d'abord posée sur la capsule, descend en filant. En tournant autour de $z'z$, on enroule alors le fil f sur la capsule (*fig. 1*).

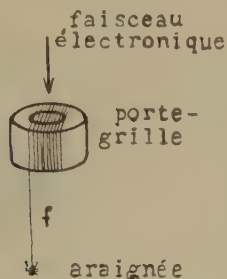


Fig. 1.

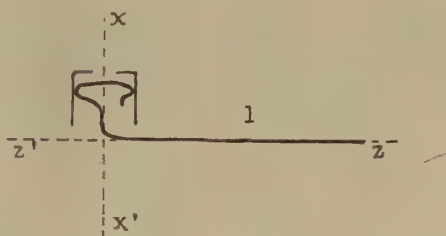


Fig. 2.

Pour obtenir des fils fins, on pose l'araignée sur le réseau obtenu, et on l'oblige à s'y promener. Elle abandonne alors des fils qui, n'étant plus des fils de sécurité, destinés à la supporter, sont beaucoup plus fins (*fig. 3*).

Le fil métallique l est alors enlevé. Le porte-grille peut être pris avec des pinces par sa surface latérale sans dommage pour le réseau de fils.

Les meilleures araignées sont les plus petites « meioneta fuscipalpis ». Elles permettent d'obtenir des grilles de fils très propres dont le diamètre est de l'ordre de 500 \AA , les fils fins disposés dans la deuxième phase de l'opération ayant un diamètre de l'ordre de 50 à 200 \AA .

2. *Fixation des particules.* — Pour étudier des particules en suspension dans l'air (brouillard, nuage, fumée, etc.), on aspire l'aérosol à travers la grille de fils d'araignée. Un dispositif simple permet de contrôler les conditions (débit, volume total aspiré, etc.) de cette opération. Les particules les plus fines, qu'il serait difficile de fixer ou d'observer sur les supports habituels, sont captées par les fils.

Dans certains cas, il est nécessaire de mettre les particules à étudier en suspension ou en solution dans un liquide volatil. Le liquide est dispersé en gouttelettes qui sont aspirées à travers le réseau. Après évaporation des gouttelettes captées, les résidus sont examinés au microscope électronique.

3. *Comportement des préparations.* — 1° Aucun dommage n'a été constaté au cours de la mise sous vide de ces grilles, malgré l'emploi d'un appareil dans lequel le passage de la pression atmosphérique à la pression de travail, dans le corps entier du microscope, se fait en moins d'une minute.

2° Quelques précautions doivent être prises au cours de l'exposition au faisceau électronique, en particulier pour les grossissements élevés qui exigent

de fortes densités du courant électronique dans le plan de l'objet. Les préparations portant peu de particules déposées sur des fils très fins sont plus résistantes que celles qui supportent de nombreuses particules.

Cette résistance est augmentée par la métallisation des fils. Celle-ci ne présente aucune difficulté en utilisant un appareil d'évaporation sous vide. Elle peut être effectuée avant ou après le dépôt des particules.

4. Exemples d'observations :

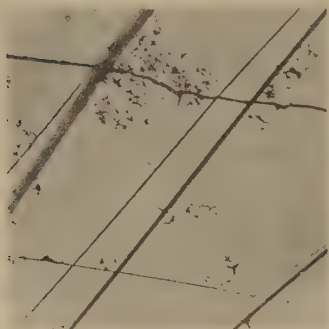


Fig. 3.
× 6000.



Fig. 4.
× 10 000.

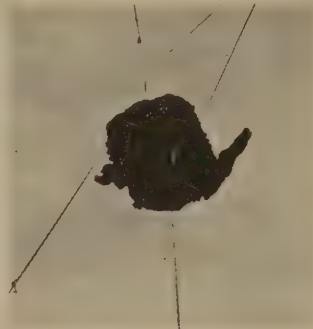


Fig. 5.
× 10 000.

Fig. 3. — Elle représente, à faible grossissement des cristaux d'oxyde de zinc déposés sur fils métallisés. On distingue aisément les fils de sécurité, et les fils fins déposés dans la deuxième phase décrite plus haut.

Fig. 4. — Cristaux d'oxyde de magnésium.

Fig. 5. — Résidu provenant de la coalescence de plusieurs gouttelettes de nuage captées au sommet du Puy de Dôme. La même méthode permet évidemment de monter les microcristaux pour examen par diffraction électronique. Elle évite la diffusion des électrons par le film support.

MICROSCOPIE. — *Sur l'étude des états de surface des tissus au moyen de répliques.* Note de MM. **JEAN-JACQUES TRILLAT** et **MICHEL BESSE**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Peu de méthodes permettent l'examen sûr et rapide de la structure superficielle des tissus industriels. L'examen microscopique en éclairage rasant se heurte à de graves difficultés, et ne permet qu'un enregistrement photographique diffus à cause des réflexions parasites; l'emploi d'empreintes en polystyrol (utilisées aussi en microscopie électronique) ne présente qu'un aspect trop superficiel des détails, étant donné la faible viscosité de cette matière, et de plus nécessite de porter l'échantillon à une température excessive (130° à 150°).

Nous avons cherché à réaliser, par une technique *non destructive*, des répliques transparentes riches en détails et susceptibles d'être détachées facilement du tissu; le meilleur résultat s'obtient avec des solutions de gélatine dans l'eau de concentrations convenables.

Deux facteurs conditionnent la réussite d'une telle réplique : 1° la durée du séchage qui dépend à la fois de la concentration du mélange eau + gélatine et de la profondeur de l'empreinte désirée (*voir* courbe, *fig. 1*); 2° la température de la couche, à l'instant du contact avec l'échantillon, qui détermine la viscosité du mélange.

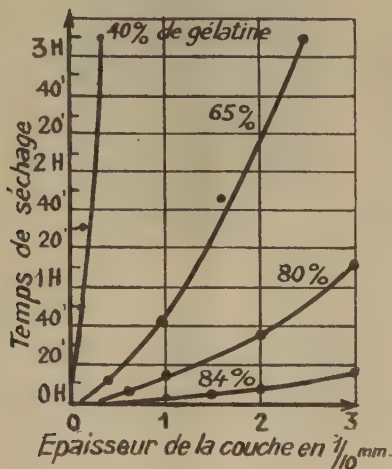


Fig. 1.

Pratiquement, il suffit de partir d'un mélange à 45 parties de gélatine et 55 parties d'eau additionné de traces de thymol pour éviter le développement ultérieur des bactéries. On étale ensuite sur une lame de microscope un volume de solution proportionné à la profondeur des détails à reproduire; l'opération s'effectue sur une platine chauffée à 80° et a pour double but d'obtenir une épaisseur uniforme et d'évaporer une partie de l'eau. On refroidit ensuite la plaque jusqu'à 50° et l'on dépose enfin l'échantillon à la surface de la gélatine; après solidification, il se détache aisément, sans donner lieu à arrachements; on procède alors à l'examen microscopique et éventuellement à la microphotographie. La finesse des détails observés s'accroît avec l'emploi d'un dispositif à contraste de phase.

Il est ainsi possible d'obtenir de beaux clichés avec les tissus les plus variés, de déterminer leur texture, de mesurer le degré de torsion des fils et d'identifier la nature de la fibre; les clichés 1, 2 et 3 (*fig. 2*) donnent des exemples des résultats obtenus (cliché 1, échantillon de nylon tissé en sergé de 3; cliché 2, sergé de 6 en rayonne viscose, face endroit altérée par l'usage; cliché 3, face opposée du même tissu). (Grossissement 25.)

Le temps de séchage pouvant être choisi aussi court que l'on veut, l'échantillon peut être saisi dans un état transitoire, par exemple soumis à une traction. Cette méthode paraît susceptible d'apporter à l'Industrie textile des éléments d'information intéressants; elle se caractérise par sa simplicité, son

très faible prix de revient et la netteté des résultats obtenus; elle permet d'étudier un tissu terminé sans le détruire ni le détériorer, et sous la profondeur désirée. Nous avons obtenu ainsi un grand nombre de résultats, qui seront publiés dans un autre Recueil.



Fig. 2.

Enfin, la méthode s'applique aisément à l'étude des papiers, ainsi qu'à l'examen des surfaces métalliques usinées ou polies; dans ce dernier cas, elle donne une image plus fine et plus détaillée que par les procédés métallographiques habituels.

RAYONNEMENT. — *Sur un radiomètre à grande sensibilité.* Note (*)
de M. ANTOINE MERLAND et M^{lle} SUZANNE LÉVÊQUE, présentée par
M. Gaston Dupouy.

La sensibilité d'un radiomètre Crookes-Nichols a été multipliée par 30 grâce à l'adjonction de forces d'attractions électrostatiques sur les ailes. Ces forces rendent instable l'équilibre de l'équipage mobile et la rotation de cet équipage a lieu pour une quantité d'énergie lumineuse reçue par une aile, beaucoup plus petite qu'en l'absence de dispositif électrique.

Pour mesurer de très petits déplacements de l'aile d'un radiomètre de Nichols, à fil de torsion F en argent, nous avons d'abord essayé d'appliquer la méthode, imaginée par Whiddington (¹), qui consiste à déterminer par une méthode de battements la petite variation de capacité du condensateur C (*fig. 1*) quand l'aile voisine L, métallisée, subit un petit déplacement. Nous avons été arrêtés dans cette voie par les forces d'attraction entre armatures et aile, forces qui, dans le dispositif électrique employé, étaient du même ordre de grandeur que les forces radiométriques à mesurer.

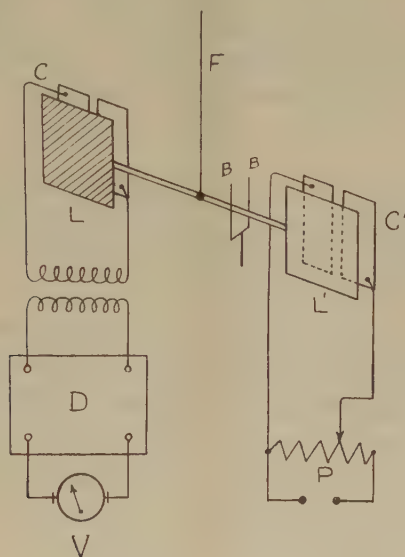
Nous avons tourné la difficulté, déjà signalée par Whiddington et Long (²)

(*) Séance du 5 février 1951.

(¹) *Phil. Mag.*, 40, 1920, p. 634.

(²) *Phil. Mag.*, 49, 1925, p. 113.

au sujet de leur microbalance, en opérant de la manière suivante. Un deuxième condensateur C' , analogue à C , était réalisé avec l'autre aile L' du radiomètre, et un potentiomètre P permettait d'équilibrer les forces d'attraction sur L et sur L' . L'équilibre étant instable, une petite fourchette BB' permettait de l'obtenir sans trop de tâtonnements.



L'équilibre obtenu, l'expérience consistait à placer devant l'appareil, à une distance convenable, une lampe d'intensité lumineuse connue, masquée par un diaphragme iris d'abord fermé. On agissait progressivement sur la commande, graduée, de l'ouverture de ce diaphragme jusqu'à ce que la lumière reçue par l'aile noircie du radiomètre déclenche la rotation de l'équipage, rotation qu'on observait au moyen du voltmètre V d'un discriminateur D lié au circuit oscillant du condensateur C . On déterminait ainsi la puissance minimum nécessaire au fonctionnement de l'appareil.

Pour mesurer l'intensité d'une source lumineuse quelconque, il suffisait alors de la placer à la même distance du radiomètre que la lampe étalon, devant le même diaphragme.

Quand l'ouverture progressive de ce diaphragme entraînait la rotation de l'équipage radiométrique, le flux lumineux reçu avait la valeur minimum précédemment déterminée et la lecture de la graduation du diaphragme faisait connaître la fraction du flux total émis par la lampe dans la direction du radiomètre. Nous avons pu déterminer ainsi l'intensité d'une lampe électrique de 60 bougies à 1 % près.

La plus petite variation de flux décelable correspondait à $2,8 \cdot 10^{-6}$ lumen, ou, pour la source donnée, à $7 \cdot 10^{-10}$ W/mm². La sensibilité $d\alpha/d\varphi$, où α repré-

sente l'angle de rotation de l'équipage et φ le flux lumineux reçu, est 30 fois plus grande qu'en l'absence de dispositif électrique. Elle atteint 974 radians par lumen.

Les chiffres cités sont du même ordre de grandeur que ceux publiés par Clark Jones ⁽³⁾ pour les meilleurs récepteurs de radiations : $5 \cdot 10^{-9}$ à $3 \cdot 10^{-10}$ W/mm² pour les bolomètres de Baird.

Mais notre appareil n'a pas encore atteint la sensibilité maximum qu'on peut obtenir avec le dispositif décrit. Nous travaillons à augmenter cette sensibilité par un meilleur ajustement des circuits électriques.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Sur l'émission lumineuse accompagnant l'excitation électrique des gaz rares. — Cas de l'hélium.* Note (*) de M. MICHEL BAYET, présentée par M. Jean Cabannes.

L'on a récemment ⁽¹⁾ tenté d'expliquer le maximum de l'« afterglow » qui suit l'excitation, par des impulsions U.H.F. (3000 MHz) d'une durée de 8 microsecondes (μ s) répétées périodiquement, de l'hélium enfermé dans une cavité résonnante sous des pressions de 10 à 27^{mm} de mercure, par le mécanisme suivant : les ions monoatomiques He⁺ présents dans la « décharge » à la fin de l'excitation peuvent disparaître de deux façons, soit par recombinaison directe avec les électrons, soit en formant, par choc triple avec deux atomes neutres, un ion diatomique He₂⁺, qui à son tour se recombinera avec un électron pour donner la molécule instable He₂ ⁽²⁾. L'on observe en effet l'émission du spectre de bandes de l'hélium, peu intense durant l'excitation, mais devenant rapidement prépondérant dans l'afterglow. Si l'émission lumineuse est supposée proportionnelle au nombre d'ions qui se recombinent, le calcul, basé sur des hypothèses *ad hoc*, montre qu'elle présente effectivement un maximum, après un temps qui dépend de la composition du gaz à l'instant où cesse l'excitation.

Il me paraît toutefois indispensable de signaler les faits suivants : d'une part, l'on a proposé un autre mode de formation de He₂⁺, qui ne fait pas intervenir l'un des produits de l'ionisation de la molécule monoatomique, mais deux de ces atomes, l'un à l'état fondamental, l'autre excité sur son niveau métastable ⁽³⁾. D'autre part, utilisant le dispositif indiqué dans une précé-

⁽³⁾ *Journal of the Optical Society of America*, **37**, 1947, p. 879.

(*) Séance du 5 février 1951.

⁽¹⁾ JOHNSON, MC CLURE et HOLT, *Phys. Rev.*, **80**, 1950, p. 376.

⁽²⁾ C'est le mécanisme suggéré par Herman (*Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 2016), à la différence que ce dernier suppose qu'il suffit d'un choc simple avec un seul atome à l'état fondamental.

⁽³⁾ MC CALLUM et WISS, *Nature*, **142**, 1938, p. 252; ARNOT, *Nature*, **142**, 1938, p. 536; ARNOT et MC EWEN, *Proc. Roy. Soc. A*, **166**, 1938, p. 543.

dente Note ^(*), qui m'avait permis de signaler l'existence d'un maximum dans l'afterglow du néon, dont le spectre ne comprend que les raies de la molécule monoatomique, j'ai moi-même étudié l'hélium, dans 4 tubes où la pression de ce gaz était respectivement : 19; 7; 1, 5 et 0^{mm}, 6. L'excitation est sensiblement moins intense que dans le dispositif américain, et ne dure que 2 μ s. L'émission lumineuse comporte un spectre de bandes intense dans le deuxième, et surtout dans le premier tube, mais *uniquement le spectre de raies* dans les deux derniers. Néanmoins *tous ces tubes* présentent un maximum dans leur afterglow, bien plus rapproché (moins de 10 μ s) que dans le cas des Américains (60 à 1000 μ s); sa position dépend d'ailleurs beaucoup de l'excitation pour les deux premiers tubes, moins pour les autres, où il se produit, pour le quatrième, au bout d'un temps environ double de celui qui correspond au troisième (3 à 4 μ s), pour une excitation sensiblement égale.

Dans ces conditions, il me semble indispensable de faire intervenir l'explication que j'ai proposée pour le néon, c'est-à-dire l'augmentation du coefficient de recombinaison lorsque la vitesse des électrons décroît, et qui doit exister, tant pour la recombinaison de la molécule monoatomique que pour celle de la molécule diatomique. Naturellement, la présence simultanée des deux phénomènes complique encore l'interprétation des résultats expérimentaux.

J'ajoute en outre que la forme des courbes donnant l'intensité lumineuse en fonction du temps est très fortement affectée par la présence dans le gaz d'impuretés susceptibles de former des ions négatifs par capture des électrons, ce qui est d'ailleurs facilement prévisible. La moindre trace d'oxygène ou d'oxyde de carbone se manifeste par un spectre de bandes intense et la suppression du maximum de l'afterglow : à partir de la fin de l'excitation, l'intensité lumineuse décroît exponentiellement. Par contre, l'émission lumineuse d'une veilleuse à néon commerciale, qui renferme également un peu d'argon et d'azote, comporte comme celle de chacun de ses composants, un maximum dans son afterglow, ce qui prouve bien qu'aucun de ces gaz n'est susceptible de fixer les électrons.

PHOSPHORESCENCE. — *Sur un nouveau phénomène observé lors de l'excitation des corps phosphorescents à plusieurs activateurs.* Note ^(*) de M. **BORIS PRÉGEL**, présentée par M. Camille Gutton.

Précédemment, nous avons déterminé le caractère du mécanisme de la luminescence d'un corps phosphorescent à plusieurs activateurs métalliques, nous

^(*) M. BAYET, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2016.

^(*) Séance du 5 février 1951.

avons ensuite indiqué la méthode de séparation des spectres dans les proches couches extérieures de tels corps, ce qui nous a permis de mettre en évidence la régularité et l'homogénéité de la structure moléculaire des nappes supérieures des couches phosphorescentes ⁽¹⁾.

Faisant suite à nos recherches et d'après toute une série d'expériences nouvelles, nous avons constaté un phénomène nouveau qui paraît avoir une grande importance pour l'étude générale des phénomènes de fluorescence et de phosphorescence.

En nous référant aux modes opératoires et aux appareils utilisés lors de nos Notes précédentes ⁽²⁾, nous décrirons ici ce phénomène qui apparaît avec évidence pour les bandes spectrales des rayons X, supérieures à 5000 Å. En agissant sur les échantillons phosphorescents décrits dans nos Notes précédentes, avec les rayons X très pénétrants jusqu'à saturation complète, nous avons observé que non seulement une petite partie des rayons X incidents se trouve éparpillée dans les directions différentes, mais qu'un électroscope sensible accuse en même temps une certaine libération d'électrons. Il se produit donc les phénomènes complexes suivants : absorption par la matière phosphorescente de l'énergie du rayonnement électromagnétique de fréquence déterminée qui se transforme ensuite immédiatement en une petite quantité d'énergie électromagnétique éparpillée dans toutes les directions voisines avec une fréquence plus faible, en une énergie d'émission de la lumière accumulée qui sera éventuellement restituée en suivant les lois du déclin phosphorescent, et en une certaine quantité d'énergie corpusculaire restituée par la matière phosphorescente sous forme des *électrons libres*. En principe, il s'agit de l'effet Compton généralisé aux matières légères, suivi d'une transformation de l'énergie électromagnétique en émission d'électrons à l'image de l'effet photoélectrique.

Les calculs permettent de conclure que la partie de l'énergie électromagnétique des rayons X incidents, transformée en électrons, est sensiblement de 0,7 % de sa valeur totale; l'émission des électrons est proportionnelle au temps d'application des rayons X (produits par les rayons cathodiques à 150 kV), indépendamment du temps correspondant au régime d'établissement de saturation.

Les rayons X incidents ont été choisis avec des longueurs d'onde sensiblement égales à 0,1 Å et des fréquences d'ordre $\nu = 3 \cdot 10^{19}$; les faisceaux des rayons X diffusés par réflexion comportaient des longueurs d'onde d'ordre 1-10 Å, avec des fréquences correspondantes ν variables de $3 \cdot 10^{17}$ à $3 \cdot 10^{18}$. Les indications de l'électroscope ont été de quelques dizaines de

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 898.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 489; 231, 1950, p. 898; 232, 1951, p. 320.

volts; l'appareil utilisé est un nouveau type d'électroscope électrostatique à cadre mobile, très sensible.

Afin d'éviter des effets secondaires dus à la possibilité d'une émission de *photo-électrons* par les disques en platine, disques supports de la poudre phosphorescente, des précautions ont été prises pour neutraliser ces effets secondaires, en mettant ces disques en contact avec des charges positives. Les mesures à l'électroscope ont été faites par différence entre cette charge positive de base et les électrons émis par la matière phosphorescente, c'est-à-dire par la décharge en fonction du temps du système chargé positivement. On peut aussi relever ces mesures avec une précision suffisante sans emploi de cette précaution. Les pigments phosphorescents accusent également des libérations d'électrons lorsqu'ils sont excités par les rayons X dans une atmosphère à pression normale ou dans un vide poussé jusqu'à 10⁻⁷ mm de mercure; dans ces derniers cas les pigments phosphorescents ont été abandonnés à eux-mêmes dans des récipients spéciaux où ils subissaient l'action des rayons X.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur l'optique ionique des spectromètres de masse à simple déflexion magnétique*. Note (*) de MM. CHARLES CASSIGNOL et GUY NIEF, présentée par M. Louis de Broglie.

M. Vauthier a récemment consacré une publication (1) à l'optique ionique des sources de spectromètres de masse. Il ressort de son étude, et c'est également notre pensée, que la façon habituelle de définir la résolution d'un spectromètre de masse est systématiquement pessimiste.

Les aberrations géométriques d'une source de type courant sont tellement importantes que la figure d'aberration qu'elle donne est pratiquement confondue, en position et grandeur, avec la dernière fente. Ceci conduit à définir la largeur d'un signal comme étant la somme de trois quantités : la largeur de l'image de la fente de la source donnée par le champ magnétique, la largeur de la fente du collecteur, et un terme d'aberration supplémentaire dû au champ magnétique. On calcule la résolution en comparant la largeur d'un signal à la distance de deux signaux voisins. Dans la plupart des cas de la pratique, les paramètres physiques de la source et du faisceau interviennent à un ordre de grandeur notablement inférieur.

Ceci revient à faire la somme arithmétique des différentes aberrations. Or, on peut compenser l'une par l'autre dans une grande mesure. Certains appareils sont corrigés de l'aberration magnétique (2), mais l'ensemble du problème n'a pas encore été envisagé.

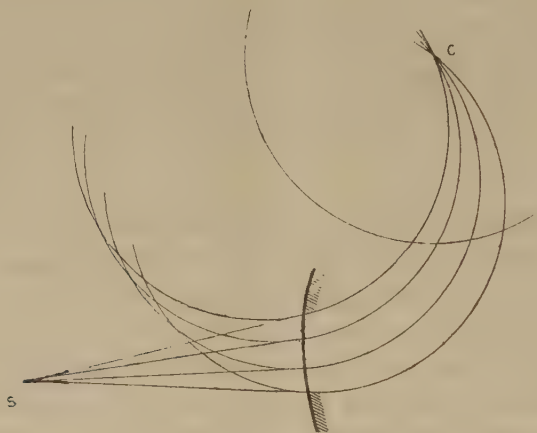
(*) Séance du 6 décembre 1950.

(1) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 764-765.

(2) SPIGHEL, *J. Phys.*, 1949, p. 207 et suiv.

Le problème est théoriquement soluble. Soit une source ayant une caustique d'aberration S , et soit un spectromètre de masse dont le collecteur C est, pour fixer les idées, dans le champ magnétique. Nous nous proposons de déterminer la frontière du champ magnétique de façon que tous les rayons d'un faisceau homogène issu de la source convergent sur le collecteur.

Dans le champ magnétique, les trajectoires sont des cercles ayant un même rayon R . Sur la figure une telle famille est tracée, et l'on voit facilement la solution de notre problème : la frontière idéale du champ magnétique est le lieu des points de contact avec cette famille de cercles des tangentes communes à ces cercles et à la caustique S .



En pratique, la frontière réelle du champ n'est pas confondue avec la frontière idéale. Par ailleurs, la détermination de la caustique d'une source est une opération délicate. Il est donc avantageux de procéder d'une façon empirique. L'un de nous décrira dans une publication plus détaillée une méthode effectivement employée.

Cette détermination est facilitée par une circonstance qui ne se rencontre pas en optique lumineuse. Dans notre cas, une erreur de ε sur la frontière entraîne une aberration transversale de l'ordre de ε (en optique lumineuse elle serait de l'ordre de $\sqrt{\varepsilon \tilde{f}}$). Ceci veut dire qu'il suffit d'usiner les pièces polaires avec une précision de l'ordre de celle qui est utilisée dans l'assemblage du collecteur et de la source.

Les avantages que l'on peut retirer de cette correction sont de différents ordres. On pourra dissocier les questions de résolution et de luminosité, alors que dans les systèmes actuels, l'une de ces qualités ne peut être obtenue qu'au détriment de l'autre.

On pourra utiliser des sources beaucoup plus ouvertes qui, en plus de leur luminosité accrue, seront moins sujettes aux phénomènes parasites de discrimination de masse et d'énergie dus aux diaphragmes.

Par contre, on sera peut-être gêné par les phénomènes de focalisation dite transversale ⁽³⁾, phénomènes que nous n'avons pas décelés avec les fentes fines que nous avons utilisées jusqu'à maintenant.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de ^{109}Cd à la chambre de Wilson.* Note (*) de MM. **BERTRAND DREYFUS**, **JOHN KEENE MAJOR**, et **PIERRE RADVANYI**, présentée par M. Frédéric Joliot.

La désintégration par capture K de ^{109}Cd a été étudiée avec une chambre de Wilson. Nos mesures sur les électrons de conversion et un rayonnement gamma sont en accord avec certains résultats antérieurs, mais la méthode de la chambre de Wilson ne paraît pas très avantageuse pour des déterminations précises de cette nature.

Le ^{109}Cd de longue période [470⁽¹⁾, 330⁽²⁾, ou 158⁽³⁾ jours] étudié par divers auteurs ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾ décroît par capture K vers un état métastable de ^{109}Ag . D'après ces auteurs, cet état excité a une période de 39,2 secondes, et revient à l'état fondamental en émettant un rayonnement gamma de 89 keV converti à 95 %, les taux de conversion relatifs étant $\alpha_K/\alpha_L = 1,01$ et $\alpha_K/(\alpha_M + \alpha_N) = 6,1$ ⁽³⁾.

Ces études avaient été faites avec des compteurs ou un spectrographe β ; nous avons décidé d'étudier le ^{109}Cd avec la chambre de Wilson à pression variable construite par F. Joliot ⁽⁶⁾. Le ^{109}Cd a été obtenu en irradiant une feuille d'argent avec les deutons de 6,8 meV du cyclotron du Collège de France. Après la séparation chimique du cadmium de l'argent et un temps suffisamment long pour laisser décroître les périodes courtes, une goutte de produit actif, déposée sur une lamelle de mica de 0,6 mg/cm², a été introduite dans la chambre.

La capture K, qui se manifeste au Wilson par des photoélectrons dus aux rayons X caractéristiques, n'a pu être observée, parce que l'air de la chambre absorbait trop peu les photons de 22 keV de l'argent.

L'énergie disponible pour la transition $^{109}\text{Cd} \rightarrow ^{109}\text{Ag}$ serait juste insuffisante pour permettre l'émission de positons ⁽⁵⁾, ⁽⁷⁾. Pour un total de 853 électrons

⁽³⁾ BERTEIN, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 766-767.

(*) Séance du 5 février 1951.

⁽¹⁾ J. R. GUM et M. L. POOL, *Phys. Rev.*, 80, 1 50, p. 315-317.

⁽²⁾ H. BRADT, P. C. GUGELOT, O. HUBER, H. MEDICUS, P. PREISWERK et P. SCHERRER, *Helvetica Physica Acta*, 20, 1947, p. 153-165.

⁽³⁾ A. C. HELMHOLZ, *Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 160.

⁽⁴⁾ A. C. HELMHOLZ, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 982.

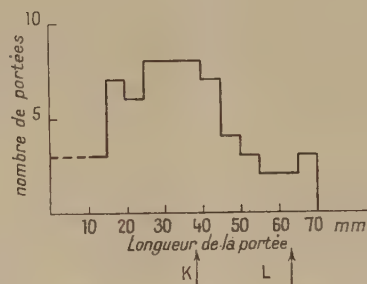
⁽⁵⁾ R. S. KRISHNAN, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 36, 1940, p. 500.

⁽⁶⁾ *J. Phys. Rad.*, 3, 1934, p. 216-218.

⁽⁷⁾ H. BRADT, P. C. GUGELOT, O. HUBER, H. MEDICUS, P. PREISWERK et P. SCHERRER, *Helvetica Physica Acta*, 18, 1945, p. 351-368.

provenant de la source, nous n'avons observé qu'une trajectoire présentant la courbure d'une particule positive, mais il s'agit peut-être d'un électron Compton venant en sens inverse.

Nous avons observé une douzaine d'électrons plus énergiques, provenant surtout des parois de la chambre, qui doivent être des électrons Compton correspondant à un rayonnement gamma d'environ 800 keV. Helmholtz ⁽³⁾ signale un tel rayonnement pour ^{109}Cd , tandis que Bradt et al. ⁽²⁾ ne l'ont pas observé.



En mesurant les portées des trajectoires au stéréocomparateur de Pülfrich et en appliquant la méthode portée-parcours ⁽⁸⁾, nous avons essayé de séparer les raies des électrons de conversion K et L émis par $^{109}\text{Ag}^*$. La figure donne une statistique portant sur 61 portées de trajectoires (valeurs ramenées aux conditions normales), et suggère deux raies d'énergies d'environ 59 et 87 keV. Les deux flèches indiquent les portées moyennes (39 et 63 mm) qui correspondraient aux énergies des électrons de conversion K et L (63,5 et 85,2 keV), telles qu'elles ont été mesurées par Bradt et al. ⁽²⁾. Une statistique plus complète permettrait de préciser ces deux raies, mais la méthode de mesure portée-parcours au stéréocomparateur est plus laborieuse et moins précise que d'autres méthodes actuelles.

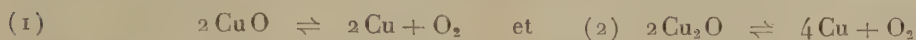
CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés thermodynamiques standard des oxydes de cuivre.* Note de MM. **PIERRE CHICHE** et **MAURICE DODE**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Les chaleurs de formation des oxydes de cuivre sont très difficiles à atteindre, aussi bien par voie calorimétrique que par l'intermédiaire des réactions équilibrées où interviennent ces oxydes. En effet, d'une part le cuivre ne brûle pas dans l'oxygène, d'autre part la tension de dissociation du Cu_2O n'atteint 1 mm Hg qu'à 1200° C, température à laquelle il fond et où l'équi-

⁽⁸⁾ T. S. TSIANG, C. MARTY et B. DREYFUS, *J. Phys. Rad.*, 8, 1947, p. 269-275.

libre devient bivant. Aussi ne faut-il pas être trop surpris de l'étalement des valeurs déjà proposées : de 33 000 à 38 500 calories pour le CuO et de 38 400 à 43 000 pour le Cu_2O . Par ailleurs, l'entropie standard du Cu_2O comporte encore une imprécision de $\pm 1,5$ cal/mol.

Nous avons essayé d'atteindre ces grandeurs par l'étude directe de la dissociation des oxydes de cuivre en se plaçant dans des conditions telles que les deux réactions



soient toutes deux possibles et fournissent des pressions d'équilibre relativement importantes. Il suffisait pour cela de provoquer une diminution du potentiel chimique du cuivre, ce qui pouvait se faire par dissolution de celui-ci dans un constituant inerte, tel que l'or, avec lequel le cuivre forme une solution solide continue.

Si l'on désigne alors par a l'activité du cuivre dans l'alliage, les deux équilibres précédant seront régis par les relations :

$$(3) \quad K_1 = P_1 a^2$$

et

$$(4) \quad K_2 = P_2 a^4,$$

en sorte que pour a petit, la pression d'équilibre p_1 pourra être supérieure à la tension de dissociation du CuO en Cu_2O ; alors, ce sera l'oxyde CuO qui sera stable en présence de cuivre. L'activité du cuivre dans l'alliage augmentant, il arrivera un moment où l'on aura simultanément les deux oxydes et l'alliage, la pression étant alors la pression d'équilibre CuO , Cu_2O ; au delà, l'oxyde stable sera le Cu_2O et la pression évoluera suivant la relation (4).

Une fois connues les activités en fonction de la composition, ce qui peut s'atteindre par des mesures potentiométriques sur les piles (Cuivre, CuCl fondu, alliage), la mesure des pressions d'équilibres en fonction de la composition fournira les constantes K_1 et K_2 des réactions d'oxydation du cuivre.

L'étude de la dissociation a été effectuée en partant d'un mélange intime de CuO soigneusement grillé et d'or pulvérulent obtenu par précipitation. Ce mélange était débarrassé de toute trace d'eau par un chauffage de quelques jours à 400° , sous le vide d'une pompe à diffusion ; on introduisait ensuite de l'oxygène sous la pression atmosphérique, afin de réoxyder le cuivre qui aurait pu s'être formé lors du chauffage sous vide. On extrayait alors l'oxygène par petites fractions, en suivant avec soin l'évolution ultérieure de la pression. Tant que du CuO n'a pas été dissocié, cette pression ne varie pas du tout ; elle augmente au contraire dès que la dissociation a commencé ; on arrive ainsi à fixer de façon précise la pression de début de dissociation et ceci permet de calculer ensuite la composition de l'alliage Cu , Au formé simplement d'après le volume d'oxygène dégagé. Il faut naturellement tenir compte non seulement

de l'oxygène recueilli mais aussi de celui présent dans l'appareil. Les pressions étaient mesurées soit avec un manomètre à mercure, soit avec une jauge de Mac-Leod; la température de l'ampoule contenant le mélange CuO, Au était maintenue constante au demi-degré près par un régulateur à dilatation. Enfin, afin d'éliminer toute erreur pouvant provenir de la porosité du quartz, l'ampoule était entourée d'une gaine dans laquelle on faisait régner une pression d'oxygène égale à celle de l'oxygène dans l'ampoule.

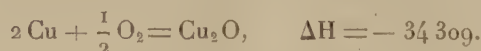
L'expérience a pleinement vérifié les considérations théoriques et nous indiquons à titre d'exemple quelques-unes des pressions observées, en fonction du titre en cuivre N de l'alliage, pour la température de 870° C :

N....,.....	0,028	0,052	0,108	0,164	0,177	0,221	0,264	0,281
a.....	0,013	0,027	0,075	0,120	0,130	0,170	0,213	0,227
p. (mm Hg) .	518	120,5	15,9	6,3	3,76	1,34	0,56	0,45
K ₁ .10 ³	8,76	8,78	8,96	9,06	K ₂ .10 ³ . 1.07	1,12	1,16	1,20

Ces recherches nous ont conduits aux valeurs suivantes des constantes K₁ et K₂ aux différentes températures :

T° C.....	738.	785.	830.	870.	883.
K ₁ .10 ³	1,31	7,61	28,1	89,3	130
K ₂ .10 ⁵	0,98	6,85	30,5	114	189

Compte tenu des chaleurs spécifiques des constituants ⁽¹⁾, on en déduit les valeurs suivantes pour les chaleurs de formation standard des oxydes de cuivre :



Ces deux valeurs sont nettement inférieures à celles qui sont actuellement admises (CuO 37 100 et Cu₂O 39 840). Mais il est remarquable qu'elles fournissent pour la chaleur de dissociation du CuO en Cu₂O une valeur extrêmement voisine (68 466) de la valeur expérimentale déduite de l'étude particulièrement soignée faite par Roberts et Smyth ⁽²⁾ de l'équilibre en question (68 720). Il en est certes de même avec les valeurs du Bureau of Standard, mais l'origine de la chaleur de formation du Cu₂O n'y est pas indiquée, et il semble bien qu'elle a précisément été choisie pour être conforme aux mesures de Roberts et Smyth. Les valeurs que nous proposons en sont au contraire absolument indépendantes.

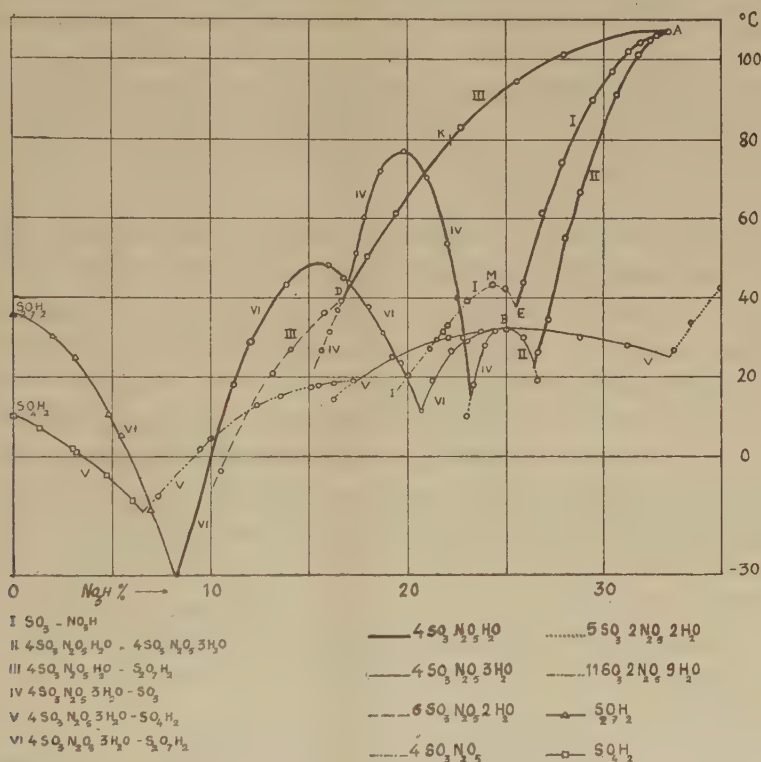
⁽¹⁾ K. K. KELLEY, *Bureau of Mines Bull.*, 1937, p. 406.

⁽²⁾ *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 1061.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur quelques complexes des anhydrides sulfurique et azotique.* Note de M. **ROGER PASCARD**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans une précédente Note ⁽¹⁾ nous avons décrit un procédé de préparation de mélanges sulfonitriques de composition exactement connue, ainsi que la méthode utilisée pour en déterminer la température de fusion. Nous pouvons maintenant donner une vue d'ensemble du diagramme ternaire $\text{SO}_3 - \text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$ dans la région riche en SO_3 .

L'étude de ce système a été ramenée à celle d'un certain nombre de mélanges binaires convenablement choisis et, sur la figure, on a porté leurs températures de fusion en fonction du pourcentage moléculaire en NO_3H .



On met ainsi immédiatement en évidence deux composés définis, correspondant aux deux seuls maxima absolus de la figure ($\text{SO}_3\text{H}_2 - \text{SO}_3 - \text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$ exceptés)

(A) $4\text{SO}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$ fondant à 107° ,

et

(B) $4\text{SO}_3\text{N}_2\text{O}_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fondant à 32° .

(¹) M. DODE et R. PASCARD, *Compte rendus*, 229, 1949, p. 1144.

Malheureusement, lorsque la combinaison qui se dépose subit une fusion péritectique, ou lorsqu'elle se situe en dehors du système binaire étudié, sa formule ne peut plus se déduire du simple examen du diagramme. Il faut alors isoler les cristaux de leur liqueur mère, qui est en général très visqueuse, puis procéder à leur analyse.

Nous avons réussi à obtenir des cristaux parfaitement secs en soumettant le mélange pâteux à la centrifugation dans un petit tube séparé en deux compartiments par une pastille de verre fritté, celle-ci étant simplement maintenue par un second tube plus court qui coulisse à l'intérieur du premier. La centrifugation terminée, on laisse s'écouler le liquide et, à l'aide d'un poussoir, on extrait la « carotte » de solide. La rapidité du procédé permet l'extraction de composés dissociables à la température ordinaire. Nous avons eu recours à cette méthode dans deux cas :

a. Les diagrammes $4\text{SO}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O} - \text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$ et $4\text{SO}_3\text{N}_2\text{O}_5\cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_3$ présentent chacun un point de transition, très voisin du point d'intersection D des deux courbes III et IV et, vu l'échelle réduite, ces trois points se trouvent confondus en un seul D ($F 40^\circ$, SO_3 , 74,30; NO_3H , 16,70; H_2O , 16,64). Il est alors évident que sur les portions en tirets des courbes III et IV on est en présence de la même phase solide. La composition de celle-ci, déterminée par la méthode habituelle (nitromètre, SO_4Ba , acidité totale), qui est assez peu précise; conduit à la formule $6\text{SO}_3\text{N}_2\text{O}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (trouvé : SO_3 , 76,3; N_2O_5 , 17,7; acidité en grammes de soude pour 100^e de produit, 89,4; théorie : 76,9; 17,3; 89,7).

Cette composition fait partie du système binaire correspondant à la courbe III. Chauffés, ces cristaux subiront la transformation péritectique et le point de fusion du mélange obtenu devra se trouver sur cette courbe III, en K (80°). Or, les cristaux centrifugés, agités en tubes scellés fondent à $78^\circ, 75$, ce qui correspond à la formule $6,04\text{SO}_3\text{N}_2\text{O}_5\cdot 2,02\text{H}_2\text{O}$. Il est probable que ce léger écart peut être attribué à quelque impureté et que les cristaux répondent bien à la formule $6\text{SO}_3\text{N}_2\text{O}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tous les essais effectués pour tenter d'atteindre leur température de fusion propre (métastable) ont échoué; la transformation péritectique se produit inmanquablement à 40° .

b. Aux fortes teneurs en SO_3 , le système $\text{SO}_3 - \text{NO}_3\text{H}$ présente une nouvelle phase solide séparée du $4\text{SO}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$ par un eutectique E (SO_3 , 74,30; NO_3H , 25,70; $F 38^\circ, 5$). Au point maximum M du liquidus correspondant ($F 43^\circ, 5$; SO_3 , 75,0), la masse des cristaux présents dans le liquide est faible et il ne saurait s'agir d'un maximum absolu. L'analyse des cristaux semble indiquer la formule $4\text{SO}_3\text{N}_2\text{O}_5$ (trouvé : SO_3 , 74,24; N_2O_5 , 24,65; acidité, 92,5; théorie : 74,76; 25,23; 93,45). L'écart est assez important, mais d'une part la liqueur mère est extraordinairement visqueuse, d'autre part les cristaux en question réagissent plus violemment sur l'eau que tous les autres complexes sulfonotriques et il est possible que l'on ait eu des

pertes en anhydride au cours de la dissolution dans l'eau. Il nous paraît donc raisonnable d'admettre que l'on est bien en présence du composé anhydre de formule $4\text{SO}_3\text{N}_2\text{O}_8$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude sur les piles à dépolariation par l'air. Interprétation de la polarisation dynamique.* Note (*) de MM. **HENRI MOUREU**, **PAUL CHOVIN** et **ARMAND MARIE DE FICQUELMONT**, présentée par M. Pierre Jolibois.

La présente Note a pour but de montrer que l'assimilation du positif à un condensateur de capacité électrostatique C qui permet d'interpréter le phénomène de polarisation statique ⁽¹⁾ permet également de rendre compte de la forme des courbes de polarisation dynamique ⁽²⁾ moyennant l'introduction d'une hypothèse supplémentaire.

La masse dépolariante étant constituée par une infinité de grains de charbons juxtaposés, nous admettons :

1° que chacun se comporte comme l'armature d'un condensateur élémentaire;

2° qu'il existe entre un grain et les grains voisins des résistances de contact devant lesquelles la résistance de l'électrolyte peut être considérée comme négligeable.

Si l'on suppose de plus que le milieu constituant le positif est homogène, celui-ci est alors défini par une capacité électrostatique spécifique (par unité de volume) Γ et par une résistivité électrique ρ .

En écrivant que, pour un tel milieu, les charges électriques qui sortent d'un volume élémentaire, pendant le temps dt , proviennent de la décharge des condensateurs à l'intérieur de ce volume, on trouve que le potentiel électrique V doit satisfaire à l'équation générale

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \rho \Gamma \frac{\partial V}{\partial t}$$

qui est de la même forme que celle qui régit la propagation de la chaleur dans un solide homogène et isotrope.

La solution de cette équation dépend de la géométrie du système et des conditions aux limites pour $t=0$ et $t=\infty$. Dans le cas où l'on fait débiter, sur une résistance extérieure R , une pile plate ou une pile cylindrique de F. E. M. initiale E_0 , le calcul montre que la tension aux bornes V_b est donnée,

(*) Séance du 29 janvier 1951.

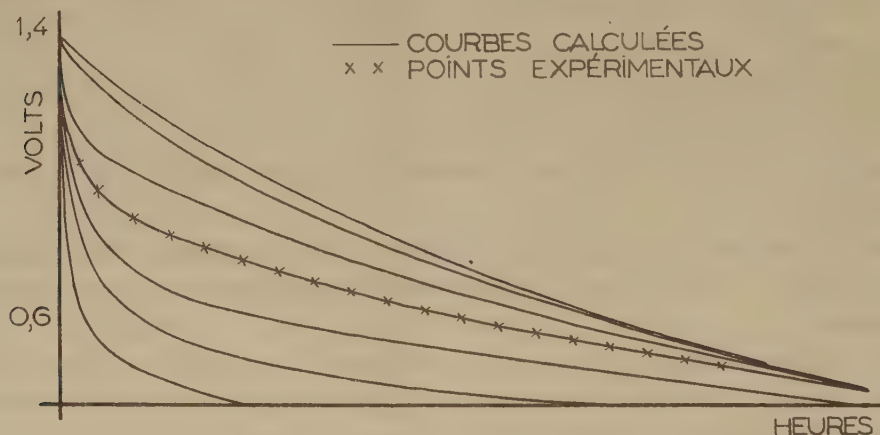
(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 511.

(2) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 511.

en fonction du temps, par une expression de la forme

$$V_b = E_0 \sum_{k=0}^{k=\infty} A_k e^{-\frac{I_k^2 t}{X^2 \rho \Gamma}},$$

où X est l'épaisseur de la masse dépolarisante, A_k et I_k des constantes dont les valeurs dépendent de ρ , de Γ , de R et de la géométrie du système. Connaissant l'expression des A_k et des I_k , on peut tracer des réseaux de courbes qui donnent, pour un type de pile et pour une résistance extérieure R donnés, la variation théorique de la tension aux bornes V_b , en fonction du temps, pour chaque couple de valeurs de ρ et de Γ . De tels réseaux ont été établis pour un certain nombre de types usuels de piles. La figure représente l'un de ceux-ci.



La comparaison des courbes obtenues montre que chacune est caractéristique d'une valeur de ρ et d'une valeur de Γ déterminées, donc de la capacité C du positif pour le type de pile considéré. En confrontant alors les courbes expérimentales avec les courbes théoriques des réseaux, on constate que :

1° elles sont semblables, la superposition pouvant être, dans certains cas, presque parfaite (*cf.* points expérimentaux coïncidant avec l'une des courbes théoriques);

2° la valeur de la capacité C que l'on en déduit pour le positif est voisine de celle qui résulte de la pente de la première portion rectiligne de la courbe de polarisation statique, l'écart ne dépassant pas, en général, $\pm 5\%$.

En définitive, tout se passe, lors de la polarisation d'une pile du type Leclanché, au chlorure d'ammonium, dans une atmosphère privée d'oxygène, comme si le positif était réellement constitué par une infinité de condensateurs élémentaires, reliés entre eux par des résistances de contact non négligeables et le schéma proposé fournit une interprétation simple du phénomène physique de « réarrangement » des charges électriques dans le positif de la pile.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formule de constitution des monoacides organiques normaux*. Note (*) de M. JEAN-FRANÇOIS JOLIET, présentée par M. Pierre Jolibois.

Si l'on calcule le volume molaire d'un composé organique, non en attribuant, comme l'a fait Kopp, un invariant à chaque atome, mais en considérant la molécule comme le résultat de l'addition d'atomes (H terminaux, Cl, Br, etc.), de groupements d'atomes (CH_2 , CO, etc.) et de molécules entières (H_2O dans les alcools et les acides, AsH_3 dans les arsines, CNH dans les nitriles, etc.) et dont le coefficient de dilatation est très sensiblement égal à celui que ces atomes et ces molécules ont à l'état libre, on trouve des valeurs souvent égales, à 1/1000 près, aux valeurs expérimentales (¹).

Cette même loi d'additivité doit permettre d'obtenir le volume molaire des aldéhydes, cétones, acides et halogénures d'acides si l'on donne, aux groupements (CH_2) et (OH), les valeurs choisies pour les composés organiques déjà étudiés (¹) et au volume du groupement CO, sa valeur tirée de l'étude de l'une de ces quatre familles de corps. Il semble tout naturel de choisir les cétones $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{n'}-\text{H}$ où le groupement carbonyle ne voisine qu'avec des groupements CH_2 dont le volume d'encombrement est bien défini.

Si l'on représente par V le volume molaire d'une cétone, par v_{CO} le volume d'encombrement du groupement carbonyle, on a

$$v_{\text{CO}} = V - [(n + n')v_{\text{CH}_2} + 2v_{\text{H}}],$$

L'étude des cétones de C_5 à C_{10} montre que v_{CO} est égal à 8^{cm^3} , 5 à 0°C et à 8^{cm^3} , 0 à 30°C (²).

Si, à partir de cette valeur, on calcule le volume molaire des aldéhydes

O
||
 $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}-\text{H}$

avec $V = 2v_{\text{H}} + nv_{\text{CH}_2} + v_{\text{CO}}$, on obtient des valeurs égales, à quelques millièmes près, aux valeurs expérimentales. On peut donc conclure à l'identité physique des groupes carbonyle des cétones et des aldéhydes.

Mais en appliquant la même méthode au calcul du volume molaire des monoacides on trouve, en attribuant à un acide en C_n la formule généralement

(*) Séance du 5 février 1951.

(¹) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1487.

(²) Le coefficient de dilatation négatif du groupe CO ne doit pas surprendre outre mesure puisque, dans d'autres combinaisons, l'oxygène peut faire apparaître cette anomalie, ne serait-ce que dans l'eau.

admise : $\text{H}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$, une différence de 7 à 8^{cm^3} entre les valeurs calculées et observées.

De même si l'on calcule le volume molaire des halogénures d'acides en C_n à partir de la formule $\text{H}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{X}$, on observe des différences de même

ordre.

Il semble donc que, dans les acides, le groupement CO ne soit pas, du moins au point de vue arrangement spatial, identique au groupement carbonyle des aldéhydes et des cétones. Or, d'une part, comme l'a montré Pascal dans l'étude de la susceptibilité magnétique des aldéhydes et des acides, il y a incompatibilité entre les nombres qui expriment la valeur des termes correctifs $\lambda(\text{CO})$ acides et cétoniques; d'autre part, la diffraction des rayons X révèle une symétrie entre les deux atomes d'oxygène des acides. Il semble donc qu'on puisse faire deux hypothèses :

ou l'un des atomes d'oxygène est ponté sur les deux atomes de carbone terminaux $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ et le volume d'encombrement du groupement

$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)$ est égal à celui de deux groupements $\text{CH}_2 \left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)$.

(Le tableau montre que les résultats obtenus sont satisfaisants.)

Corps.	$t^\circ\text{C.}$	ν observé.	$\Delta\nu.$	V calculé.	$\Delta V.$
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \dots \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 30 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 90,0 \\ 92,6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 2,6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 90,3 \\ 92,9 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 2,6 \end{array} \right.$
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 \dots \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 30 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 155,7 \\ 158,4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 2,7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 155,5 \\ 158,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 2,6 \end{array} \right.$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COBr} \dots$	16	$\begin{array}{c} \nu_{\text{Br}} \\ 24,8 \end{array}$	106,6	106,7	-
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COCl} \dots$	0	$\begin{array}{c} \nu_{\text{Cl}} \\ 21,5 \end{array}$	184,0	183,5	-

ou bien, deux modes de distribution électronique sont possibles entre O et C,

et les deux formes mésomériques peuvent être représentées par $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$ (carbonyle cétonique; $\nu_0 = 8^{\text{cm}^3}, 5$) et par $-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-$ (carbonyle acide; $\nu_0 = 16^{\text{cm}^3}, 3$).

CATALYSE. — *Application des hydroborures alcalins à la préparation de catalyseurs d'hydrogénation.* Note (*) de MM. **RAYMOND PAUL**, **PAUL BUISSON** et M^{lle} **NICOLE JOSEPH**, transmise par M. Marcel Delépine.

Au cours de ses beaux travaux sur les hydrures de bore, Schlesinger a observé que si les hydroborures alcalins réduisaient à l'état métallique un certain nombre de sels (Ag, Hg, Bi, Sb, etc.), ils donnaient seulement avec les sels de nickel ou de cobalt, les borures correspondants (¹).

Métaux et borures peuvent être obtenus ainsi sous une forme très divisée : nous nous sommes proposé de rechercher s'ils pouvaient agir comme catalyseurs dans les réactions d'hydrogénation, et de comparer leur activité éventuelle à celle d'un nickel Raney courant, suivant la technique déjà décrite par l'un de nous (²).

NICKEL. — Dans 121 cm³ d'une solution aqueuse à 5 % de chlorure de nickel hexahydraté (correspondant à 15,5 de Ni), on introduit, en agitant, 27 cm³ d'une solution à 10 % d'hydroborure de sodium BH₃Na. De l'hydrogène se dégage, et le précipité noir qui se forme est filtré, lavé à fond, puis conservé sous l'alcool absolu.

Que l'on remplace le chlorure de nickel par le sulfate, ou bien l'eau par le méthanol, les produits obtenus ont sensiblement la même composition. Leur teneur en bore (7,7 %) est un peu inférieure à celle qui correspond au borure pur BNi₂ (8,5 %). Ils se différencient du nickel Raney en ce qu'ils ne sont ni pyrophoriques, ni ferromagnétiques, et aussi par une vitesse d'attaque bien plus faible par l'acide chlorhydrique, ou le tri-iodure de potassium.

Nous avons constaté que de tels produits étaient de bons catalyseurs d'hydrogénation, leur activité étant cependant un peu plus faible que celle du nickel Raney. Mais si l'on remplace dans la préparation précédente le chlorure, ou le sulfate de nickel par l'acétate, on obtient un catalyseur sensiblement équivalent au nickel Raney, comme le montre le diagramme I.

COBALT. — En opérant comme dans le cas du nickel, on obtient un précipité noir, magnétique, dont la teneur en bore (7,9 %) se rapproche de celle du borure de cobalt BCo₂ (8,5 %). Nettement moins actif que le catalyseur précédent, il permet cependant l'hydrogénation d'une solution de 16^s de safrol dans 80 cm³ d'éthanol, en 17 minutes sous 50 mm et à 60°.

CUIVRE. — La faible teneur en bore (0,9 %) du précipité obtenu nous fait penser qu'il s'agit du métal, ou d'un hydrure. Sous 50 mm et à 90°, il nous a permis d'hydrogéner 16^s de safrol (+ 80 cm³ d'éthanol), en 30 minutes.

(*) Séance du 29 janvier 1951.

(¹) SCHLESINGER, *U. S. P.*, 2.461.661, 1949.

(²) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 13, 1946, p. 208.

CATALYSEURS COMPLEXES. — On sait combien l'activité d'un catalyseur peut être augmentée par addition de petites quantités de substances, possédant ou non une activité catalytique propre, et qui jouent alors le rôle de *promoteurs* (*activeurs*).

La technique que nous venons de décrire, déjà fort avantageuse en raison de la simplicité et de la rapidité de son exécution, est alors particulièrement intéressante pour la préparation de tels catalyseurs complexes.

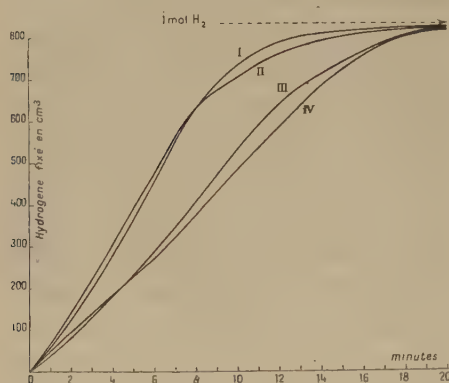


Diagramme 1.

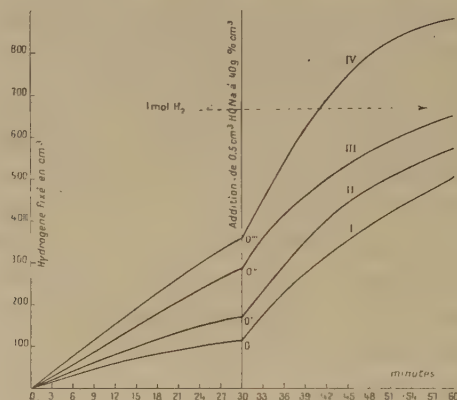


Diagramme 2.

Diagramme 1. — I, nickel Raney. Catalyseurs préparés à partir de : II, acétate de nickel; III, sulfate de nickel; IV, chlorure de nickel.

20 cm³ solution à 30 % de safrol dans l'acétate d'éthyle; 20 cm³ ethanol; 18,5 catalyseur.

(P = 760 mm Hg — T = 18°).

Diagramme 2. — I, nickel Raney; II, nickel à 2 % tungstène; III, nickel à 2 % molybdène; IV, nickel à 2 % chrome,

20 cm³ solution de furfural à 14,4 % dans l'acétate d'éthyle; 20 cm³ ethanol; 18,5 catalyseur.

(P = 760 mm Hg — T = 19°).

a. Nickel-chrome. — Le catalyseur est obtenu comme il a été indiqué plus haut, mais cette fois à partir d'un mélange de 119 cm³ de solution à 5 % de $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec 2 cm³,5 d'une solution de sulfate chromique à 1,2 % de chrome. Le précipité contient 5,3 % de bore et 2 % de chrome.

b. Nickel-molybdène et nickel-tungstène. — On les prépare de la même façon, mais en ajoutant à la solution du sel de nickel, du molybdate et du tungstate de sodium en quantité calculée pour que les rapports (en poids) Mo/Ni ou W/Ni soient de l'ordre de 0,02 environ.

Le diagramme II montre que tous ces catalyseurs sont nettement plus actifs que le nickel Raney pour l'hydrogénation du furfural; une addition d'hydroxyde de sodium, dont M. Delépine et A. Horeau⁽³⁾ ont montré l'heureuse influence dans le cas du nickel Raney, exalte encore cette activité.

(³) *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1937, p. 31.

c. *Cobalt-chrome et cobalt-tungstène*. — Ces deux catalyseurs complexes sont nettement plus actifs que le cobalt seul. Avec un produit à 2 % de Cr (ou de W), une solution de 16^e de safrol dans 80^{cm} d'éthanol a été hydrogénée en 17 minutes, sous 50^{atm}, mais cette fois à la température ordinaire (cf. plus haut).

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Influence d'ions étrangers sur le dosage colorimétrique du calcium à l'aide de la murexide*. Note de M^{lle} **HÉLÈNE OSTERTAG** et M. **ÉMILE RINCK**, présentée par M. Louis Hackspill.

La présence d'ions alcalins et alcalino-terreux diminue la sensibilité de la réaction colorimétrique du calcium avec la murexide. Pour chaque ion il existe une concentration que nous appelons « *indifférente* » au-delà de laquelle il n'influe plus sur le dosage. Dans le cas d'un mélange il suffit qu'un des ions, de préférence Na⁺ ou Mg⁺⁺, soit présent à la concentration indifférente pour que la perturbation apportée par les autres soit négligeable.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que le changement de teinte présenté par une solution de murexide après addition de faibles quantités de calcium permet le dosage colorimétrique de cet élément.

Des quantités croissantes de magnésium diminuent la sensibilité de la réaction colorée, mais au delà d'une certaine concentration des ions Mg⁺⁺, une nouvelle addition de magnésium reste sans effet. Le dosage du calcium devient ainsi possible en présence de quantités quelconques de magnésium.

En opérant de la façon indiquée précédemment, nous avons étudié l'influence des cations alcalins et alcalino-terreux sur le dosage. Nous avons constaté que leur comportement est analogue à celui présenté par le magnésium. Tous ces ions diminuent, à des titres différents, la sensibilité de la réaction colorée du calcium, mais dans tous les cas cette sensibilité reste suffisante pour permettre une détermination du calcium avec une excellente précision.

Nous allons passer en revue l'influence des différents cations étudiés.

Alcalins. — Lithium et sodium. — Leur influence est identique, elle devient inopérante lorsque leur concentration dans la solution à doser (colorant compris) est supérieure à 0,35 at.g/l, la sensibilité au calcium étant réduite de moitié.

Potassium. — Son action est plus importante, car sa concentration indifférente est de 1,4 at. g/l, accompagnée d'une diminution de sensibilité de 2/3.

Ammonium. — Les ions NH₄⁺ sont plus gênants puisque leur concentration doit dépasser 4 at. g/l pour ne plus intervenir sur la réaction colorée, la sensibilité restant égale à celle observée avec le potassium. Il semble recommandable de les éliminer.

Alcalino-terreux. — Magnésium. — Rappelons que sa concentration indiffé-

(1) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1304.

rente est de 0,6 at. g/l (ce qui en présence de 5^{mg} de calcium correspond à un rapport pondéral Mg/Ca = 40).

Strontium. — Tout comme le calcium, des quantités très faibles de strontium donnent un changement de teinte important avec la murexide, ce qui rend difficile le dosage de l'un à côté de l'autre. Par contre le dosage du strontium à l'aide du même réactif présente un intérêt certain, il fera l'objet d'une publication ultérieure.

Baryum. — Son influence ne se fait plus sentir pour des concentrations supérieures à 0,06 at. g/l, mais il réduit la sensibilité du dosage de calcium au sixième de sa valeur initiale.

Aluminium et ions colorés. — Les sels d'aluminium très hydrolysés, donc acides, décolorent rapidement la murexide. Al doit être préalablement éliminé, ainsi que les métaux donnant des ions colorés.

Cas des mélanges. — Nous avons vérifié que lorsqu'un des sels perturbateurs existe dans la solution à doser à la concentration indifférente l'addition d'un autre sel n'a plus d'effet.

C'est ainsi que la teinte d'une solution renfermant en 13^{cm³} 5^{mg} de Ca et 200^{mg} de Mg, n'est plus modifiée par l'addition de 35^{mg} de potassium alors qu'en absence de Mg la même quantité de K aurait produit une diminution de sensibilité de l'ordre de 20 %

Mode opératoire. — Voici le mode opératoire déduit de cette étude qui a porté sur plus de 400 essais.

La solution à doser ne renfermant que des sels alcalins et alcalino-terreux, de préférence sous forme de nitrates, est ajustée au pH6. Lorsqu'elle est faiblement saline, on ajoute du nitrate de sodium ou de magnésium en quantité suffisante pour atteindre la concentration indifférente indiquée plus haut. 3^{cm³} de la liqueur sont mélangés avec 10^{cm³} d'une solution saturée de murexide dans l'eau distillée bouillie. On la compare au colorimètre, soit à une solution saline de même concentration mais exempte de calcium, soit à la solution du colorant pur. Dans le cas où la solution inconnue renferme des quantités notables de sels, on s'assure par un essai préliminaire que la concentration indifférente est atteinte.

MÉTALLURGIE. — *Sur l'hétérogénéité de la solution solide or-argent-cuivre dans un objet antique.* Note de M^{me} ADRIENNE R. WEILL, présentée par M. Pierre Chevenard.

Un objet égyptien antique en électrum a été analysé par deux méthodes non destructives : diffraction de rayons X en retour et mesure de densité. On a déterminé sa composition, constaté que l'alliage n'avait pas évolué et retrouvé des indications sur le façonnage.

L'application de méthodes physiques non destructives à l'analyse d'objets

archéologiques en électrum ⁽¹⁾ permet d'obtenir d'une part des éléments d'information sur certains problèmes de métallurgie à l'ordre du jour, d'autre part des renseignements intéressants la composition et le mode de fabrication de l'objet.

Une étude préliminaire ⁽²⁾ nous avait amenée à poser certains de ces problèmes qui se sont éclaircis par de nouveaux examens systématiques.

La solution solide dans le système or-argent-cuivre présente une gamme de compositions voisines, de structure cristallographique cubique à faces centrées. L'hétérogénéité est très accentuée dans les alliages riches en or (plus de 70 % en poids). Ceux-ci sont pratiquement impossibles à homogénéiser dans le cas où la teneur en argent est de l'ordre de 20 %. D'après l'étude de Masing et Kloiber ⁽³⁾, l'évolution de ces alliages est d'une extrême lenteur aux températures élevées, et plus encore au-dessous de 400°C. On ne connaît donc pas exactement la limite de solubilité du diagramme ternaire à l'équilibre.

Les caractéristiques observées sur des échantillons préparés spécialement et analysés aux rayons X sous forme de bâtonnets déformés avant revenu ⁽³⁾ ont été retrouvées lors de l'examen en rayons X (méthode de retour) d'un bijou égyptien en électrum appartenant au Musée du Louvre et datant du Nouvel Empire.

Les diagrammes de rayons X en retour (réflexions 511-333 avec la radiation du cuivre, réflexion 222 avec la radiation du chrome) montrent toujours des anneaux complexes. On observe cependant de notables différences suivant l'endroit examiné, tant au point de vue de la proportion des phases, que de leur composition ou de leur cristallisation. L'anneau extérieur, de plus grand paramètre, est bien résolu en α_1 et α_2 . La mesure du paramètre donne 4,072 K. U. X. ($\pm 0,001$), soit une valeur voisine de celle des alliages or-argent. La seconde phase donne un anneau très flou, plus ou moins surchargé de taches parfois petites et nombreuses, parfois plus fortes, plus rares et moins nettes (*fig. 1 et 2*). La mesure du paramètre est peu précise, malgré les calibrages obtenus avec une substance étalon convenable (poudre de molybdène), elle varie de 4,040 à 4,050 K. U. X. ($\pm 0,002$) d'un point à un autre, ce qui correspond, pour cette phase, à une teneur en cuivre au plus égale à 3 %.

Étant donné que l'or et l'argent ont des paramètres voisins, la mesure de la maille ne donne que la teneur en cuivre. Mais comme celle-ci est faible, on peut évaluer la proportion or-argent par la mesure de la densité.

(1) Terme appliqué par les Anciens aux alliages à base d'or et contenant au moins 20 % d'argent et quelques pour-cent de cuivre.

(2) A. R. WEILL, *Communication faite le 18 octobre 1950 aux Journées d'automne de la Société française de Métallurgie*.

(3) G. MASING et K. KLOIBER, *Zeitschrift für Metallkunde*, 1940, p. 125.

Celle-ci a été mesurée à nouveau en prenant les précautions exigées par la forme de l'objet, elle s'établit à 15,2. On peut alors fixer approximativement la composition globale de l'objet, malgré les hétérogénéités qu'il présente, à 69 % d'or, 28 % d'argent (à 2 ou 3 % près), avec au plus 3 % de cuivre, à 1 % près, et en négligeant les impuretés éventuelles.

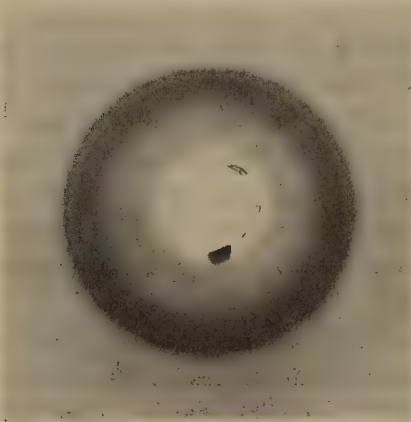


Fig. 1.

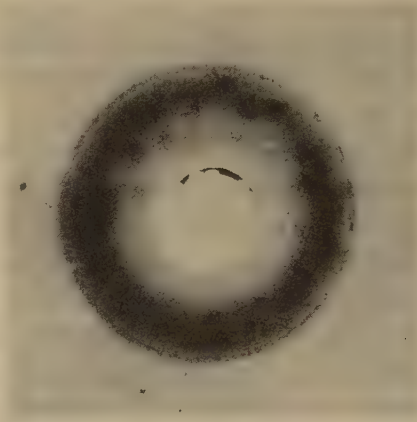


Fig. 2.

Fig. 1. — Cliché pris sur l'une des faces latérales du bijou. La phase riche en cuivre (anneau intérieur) est très diffuse. (Radiation du cuivre.)

Fig. 2. — Cliché pris sur l'autre face latérale du même objet. La phase riche en cuivre contient de gros cristaux, paramètre moyen plus petit que dans le cas de la figure 1. (Radiation du cuivre.)

D'autre part l'examen des nombreux clichés exécutés révèle certaines hétérogénéités qui peuvent s'interpréter en tenant compte du mode de façonnage de l'objet (soudures, percements de trous, etc.). D'autres au contraire sont inhérentes à la nature de la solution solide de cet alliage. Il est remarquable que celles-ci subsistent après plus de 40 siècles. Étant donné que les observations de Masing et Kloiber sur des échantillons de compositions voisines sont comparables à celles faites ici, on peut en conclure que, dans l'ensemble, cette solution solide complexe n'a vraisemblablement pas évolué depuis l'époque où l'objet a été fabriqué.

On peut donc, par des examens strictement non destructifs, déterminer approximativement le titre des objets archéologiques à base d'or. La méthode pourrait également s'étendre à d'autres systèmes. Jusqu'ici nous ne l'avons appliquée qu'à des bijoux antiques dont la composition ou la technique de fabrication ont pu être reconnues.

Une étude plus détaillée de ces questions sera publiée par ailleurs, elle comprendra l'analyse de plusieurs objets égyptiens et romains.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Contribution à la théorie des matières colorantes du type triphénylméthyle*. Note (*) de M. CAMILLE SANDORFY, présentée par M. Louis de Broglie.

Le radical triphénylméthyle est-il doté d'un système unique de 19 électrons mobiles qui s'étend à tout le radical ?

La répulsion « stérique » entre les hydrogènes en positions ortho par rapport au carbone central ne permettrait pas à la molécule de revêtir une structure plane ⁽¹⁾. Par contre l'énergie de résonance ⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾ liée à la structure plane est considérable et peut en grande partie compenser la répulsion stérique, rendant l'énergie du radical plus basse ⁽²⁾.

Nous avons évalué le diagramme moléculaire des ordres de liaison et des valences libres (la constante étant = 1,732) du triphénylméthyle plan par la méthode usuelle des orbitales moléculaires et à l'aide de la théorie des groupes. (Ce corps appartient au groupe D_{3h}) ⁽³⁾ (fig. 1.) Les charges sont partout égales à l'unité.

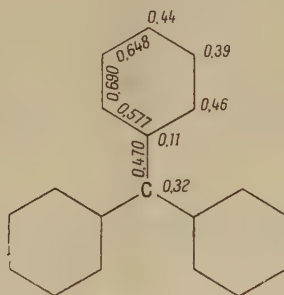


Fig. 1.

On remarquera la valence libre du carbone central qui est très élevée pour un carbone lié à trois autres carbones.

C'est également le carbone central qui porte les charges les plus importantes chez les ions-radicaux positif et négatif du triphénylméthyle.

Le fait que le triphénylméthyle n'est pas loin de la planéité et que par conséquent un système unique d'électrons mobiles se forme en lui, est bien illustré par son spectre d'absorption ⁽⁴⁾.

(*) Séance du 29 janvier 1951.

⁽¹⁾ M. SZWARG, *The Labile Molecule (Discussions of the Faraday Society, 1947, p. 39)*.

⁽²⁾ Voir H. B. KLEVENS et J. R. PLATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 1714.

⁽³⁾ Voir par exemple : C. A. COULSON et H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy Soc., A*, **191**, 1947, p. 39.

⁽⁴⁾ L. C. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1935, p. 1673.

Les longueurs d'onde des bandes qu'on y trouve (environ 5000 et 3400 Å) ne s'expliquent pas par l'absorption d'une partie seulement du corps.

Le triphénylméthylcarbinol (I) est incolore (*fig. 2*). (Les points marquent les électrons π .) Ici, à cause de la présence de l'hydroxyle sur le carbone central, ce dernier prendra l'hybridation tétraédrique et agira comme isolateur.

M^{me} P. Ramart-Lucas ⁽⁵⁾ a comparé les spectres d'absorption de la benzaurine (II) en solutions neutre, acide et basique. On est frappé par la similitude des courbes en solutions acide et basique qui diffèrent totalement de la courbe en solution neutre. M^{me} Ramart-Lucas l'interprète en admettant que les orbitales électroniques du carbone central ont des formes différentes dans chacun de ces cas.

On pourrait peut-être aller plus loin.

La courbe de la solution neutre est tout à fait semblable à celle de la fuchsone (III) et M^{me} Ramart-Lucas a constaté que l'apparition d'un tel spectre est toujours liée à la présence d'un noyau quinonique.

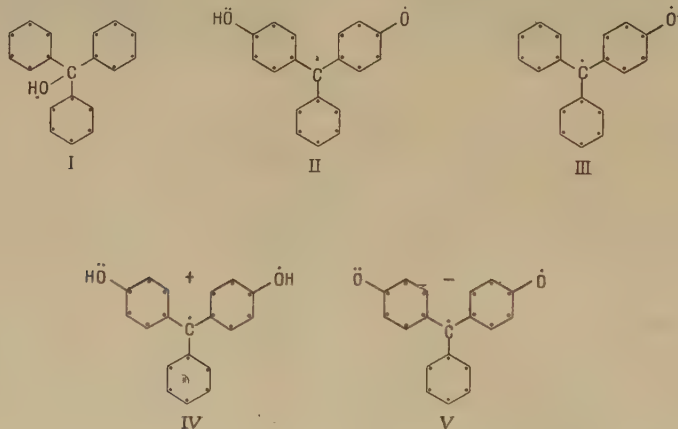


Fig. 2.

Selon les notions de la méthode des orbitales moléculaires il convient d'assigner aux oxygènes un terme Coulombien (α) plus élevé que celui des carbones. En dehors de cela, et c'est l'essentiel, la liaison C=O aura une intégrale de résonance (β) nettement plus élevée que les liaisons C=C et C—OH. Ceci entraîne la « fixation » ⁽⁶⁾ de la liaison C=O qui aura un

⁽⁵⁾ Communication faite au Congrès de la Victoire, Société pour l'avancement des Sciences, octobre 1945.

⁽⁶⁾ C. A. COULSON, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 1946, p. 106 et *The Labile Molecule*, 1947, p. 9.

⁽⁷⁾ L. PAULING et G. W. WHELAND, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 362.

⁽⁸⁾ G. W. WHELAND, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 40, 1940, p. 77.

ordre de liaison très élevé. Partant, l'ordre de liaison entre le carbone central et son voisin dans le noyau qui contient la liaison $C=O$ sera également grand, ce qui donne un noyau quinonique qui interagira peu sur le reste du squelette.

Tout sera changé en solutions acide ou basique. En solution acide (IV), l'oxygène quinonique qui porte une charge négative attire un proton et le corps deviendra un ion positif. En solution basique assez forte (V), par contre, l'hydroxyle perdra son proton et le corps deviendra un ion négatif. Dans les deux cas le corps sera symétrique, la charge se répartissant selon les électro-négativités des divers atomes. Il y aura une résonance équitable à travers le carbone central et le système des électrons π s'étendra à tout le corps.

L'ion positif a le même squelette et le même nombre d'électrons π que l'ion négatif; il n'y a donc pas de raison pour que leurs spectres diffèrent d'une manière essentielle: c'est là l'explication de la similitude de leurs courbes d'absorption.

Il est clair que pour que les courbes en solutions acide et basique soient similaires il faut que le triphénylméthyle porte un $=O$ et un $-OH$ en positions analogues.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Méthode de calcul approché en orbitales moléculaires.*

Note de M. CLAUDE VROELANT, présentée par M. Louis de Broglie.

Le calcul des énergies en orbitales moléculaires par la méthode L. C. A. O. demande la résolution de déterminants séculaires qui deviennent rapidement très compliqués. La présente Note a pour but d'obtenir de façon approchée l'énergie totale des électrons de façon relativement rapide.

Les déterminants séculaires en orbitales moléculaires L. C. A. O. n'ont que les termes diagonaux qui comprennent W , si l'on néglige les intégrales de recouvrement. Nous pouvons relativement facilement calculer les coefficients des termes de plus haut degré en W et souvent également les termes de plus bas degré ⁽¹⁾.

Soit

$$(1) \quad W^n + A_1 W^{n-1} + \dots + A_l W^{n-l} + \dots + A_n = 0,$$

dont les racines sont W_j .

Très fréquemment, toutes les orbitales correspondant à W_j négatif sont entièrement occupées et toutes les orbitales correspondant à $W_j > 0$ sont inoccupées.

Dans ce cas, on peut calculer l'énergie à partir de la somme des racines $\sum_j W_j$

(1) SAMUEL, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1236.

et la somme de leurs valeurs absolues $\sum_j |W_j|$; cette énergie prend la valeur

$$\sum_j W_j - \sum_j |W_j| \text{ et } \sum_j W_j = -A_1.$$

On peut calculer $\sum_j |W_j|$ de façon approchée connaissant $\sum_j W_j^2$, $\sum_j W_j^4$, $\sum_j W_j^6$, ... et $|\prod W_j|$. En effet, on peut dans un certain intervalle remplacer $|W|$ par un polynôme en W^2 , W^4 , W^6 , ... et $\log |W|$. Par exemple, dans l'intervalle (0, 1),

$$|W| \sim \frac{1}{315} (9 \log |W| + 114 + 288 W^2 - 90 W^4),$$

avec un écart quadratique moyen égal à 0,007.

Dans chaque cas particulier, une telle expression s'obtient par la méthode des moindres carrés.

$$\sum_j |W_j| \text{ peut alors s'exprimer par le même polynôme en } \sum_j W_j^2, \sum_j W_j^4, \sum_j W_j^6, \dots \text{ et } \sum_j \log |W_j| = \log \left| \prod_j W_j \right|.$$

On sait que les racines W_j sont comprises dans un certain intervalle que l'on peut définir dans chaque cas ⁽²⁾. On peut d'autre part exprimer $\sum_j W_j^2$, ... en fonction des fonctions symétriques des racines, qui sont elles-mêmes de la forme $(-1)^p A_p$ et $\left| \prod_j W_j \right| = |A_n|$.

On a donc dans ce cas une méthode complète de calcul.

Nous avons explicité de façon complète le cas où chaque atome possède une intégrale coulombienne α_i et chaque liaison une intégrale d'échange β_j .

On obtient indice de liaison et charge par dérivation par rapport à α_i ou β_j .

On peut également tenir compte dans ce calcul des intégrales de recouvrement S ; les calculs sont très simples si les S sont proportionnels aux β , faisant intervenir γ ; un peu plus compliqués dans le cas contraire.

On pourrait également utiliser deux autres procédés d'approximation.

Ayant calculé les sommes $S_n = \sum_j W_j^n$, on peut supposer que les W_j sont répartis au hasard en tenant compte de cette relation. On pourrait alors calculer $\overline{W_j}$ et la dispersion.

On peut également calculer les premiers coefficients de l'équation qui admet pour racines la somme de $n/2$ racines W_j de (1). On doit chercher la

(2) COULSON, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 46, 1950, p. 202.

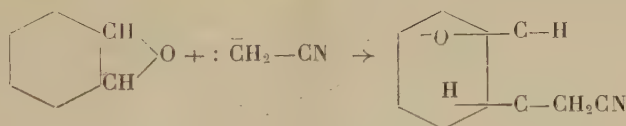
plus grande en valeur absolue de ses racines négatives, et pour ce calcul on peut négliger les termes dont la puissance n'est pas grande. Ces procédés nous ont semblé moins intéressants.

Nous donnerons dans une prochaine Note les résultats de l'application de cette méthode aux électrons II des hydrocarbures polyéthyléniques conjugués ou aromatiques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques cyanhydrines alicycliques et certains de leurs dérivés.* Note de (*) M. MAX MOUSSERON et M^{lle} MAGDELEINE CANET, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de quelques nitriles sur l'époxy-1,2 cyclohexane, en présence d'amidure de sodium, a permis d'atteindre diverses cyanhydrines *trans*, conduisant aux acides-alcools et aux amino-alcools correspondants. L'étude de l'(aminoéthyl)-2 cyclohexanol *trans* a été réalisée; la désamination nitreuse conduit à un dérivé furannique par cyclisation alors que les homologues inférieurs fournissent des produits carbonylés⁽¹⁾.

La solution benzénique d'époxycyclohexane ($\sigma^{\text{mol}}, 5$) et d'acétonitrile ($\sigma^{\text{mol}}, 7$) est portée à l'ébullition; l'amidure de sodium ($\sigma^{\text{mol}}, 7$) est additionné peu à peu sous agitation; la réaction est terminée en 4 heures; on reprend par l'eau, on distille le solvant; on sépare par distillation le (méthylcyano)-2 cyclohexanol, E_s 130° N % 10,0, donnant par hydratation l'acide cyclohexanol-2 acétique *trans* F 106°⁽²⁾.



Les rendements sont améliorés en utilisant l'amidure de sodium préparé au moment de la réaction⁽³⁾.

Cette étude a été étendue à d'autres nitriles; ainsi la réaction du propionitrile avec l'époxycyclohexane conduit au (méthyl-2, cyanométhyl)-2 cyclohexanol-1, E_s 140°, fusible vers 20°, donnant par hydratation le (méthyl-2, éthylloïque)-2 cyclohexanol F 90°. En utilisant le cyanure de benzyle, on isole le (phényl-2, cyanométhyl)-2 cyclohexanol (I) $E_{0,06}$ 165° donnant le (phényl-2, éthylloïque)-2 cyclohexanol F 160°.

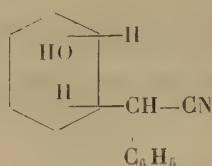
(*) Séance du 5 février 1951.

(1) M. GODCHOT et M. MOUSSERON, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 2000; M. MOUSSERON et R. JACQUIER, *ibid.*, 229, 1949, p. 216.

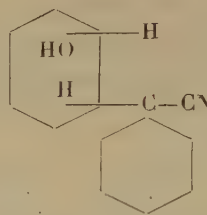
(2) M. NEWMANN, et C. VANDER WERF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 235.

(3) C. TILFORD, L. DOERLE, V. CAMPEN et R. SHELTON, *ibid.*, 71, 1949, p. 1705.

L'action du cyanocyclohexane sur l'époxycyclohexane donne le cyano-1 (oxy-2' cyclohexyl)-1 cyclohexane (II), E_s 160°, F 89-90°, N % 6,7.



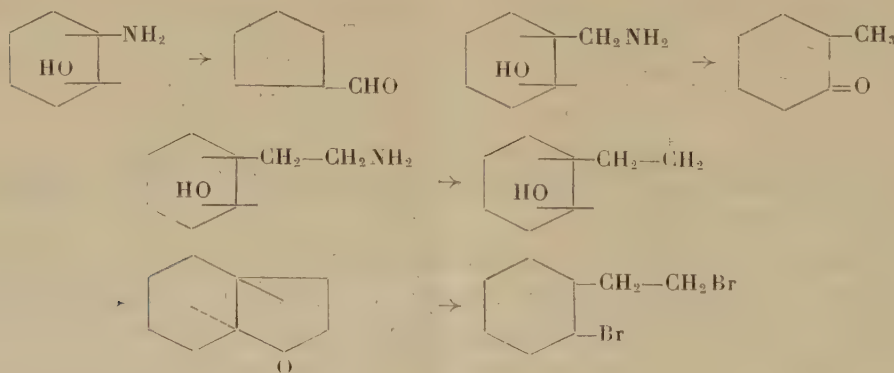
(I)



(II)

(Aminoéthyl)-2 cyclohexanol *trans*. — Il a été obtenu par hydrogénation alcool-sodium du (méthylcyano)-2 cyclohexanol, F 65°, E_{25} 142°, N % 10,6, chlorhydrate, F 106-107°, donnant un complexe cuivrique instable. L'addition de nitrite de sodium à froid et en milieu faiblement acide conduit à l'éthylol-2 cyclohexanol-1, F 99-100° et à une certaine proportion d'un composé ne présentant pas de caractères carbonylés (absence de semicarbazone, oxime, dinitrophénylhydrazone, hydrogénation catalytique au nickel, platine nulle, réaction de Zerevitinoff négative), E_{25} 64°, d_{25} 0,956, n_D^{25} 1,4640, C % 76,50, H % 11,40.

Nous avons pensé rapprocher cette désamination nitreuse de celles déjà observées dans le cas des amino-2 cyclohexanol ⁽¹⁾ et des aminométhyl-2 cyclohexanol *cis* et *trans* ⁽²⁾, qui donnent à côté des diols correspondants des dérivés carbonylés :



L'hexahydrocoumaranne obtenu par cyclisation, lors de la désamination nitreuse, traité par l'acide bromhydrique en milieu acétique à 120° durant trois heures ⁽³⁾ conduit en effet à un dérivé dibromé, E_4 100°, d_{25} 1,615, n_D^{25} 1,510, Br % 58,8.

⁽¹⁾ M. MOUSSERON, J. JULIEN et F. WINTERNITZ, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1909.

⁽²⁾ R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, 5, 1938, p. 1061.

MINÉRALOGIE. — *Sur la répartition de l'uranium et du thorium dans le granite de Quintin en Bretagne et particulièrement sur l'allanite thorifère de ce granite.*
Note rectificative de M. **ANDRÉ DEMAY**, transmise par M. Charles Mauguin.

Dans une Note récente ⁽¹⁾ j'ai indiqué les résultats des recherches que j'ai poursuivies sur certains minéraux radioactifs du granite de Quintin.

Dans le paragraphe de cette Note relatif au spectre d'absorption des trois minéraux de la plaque mince 336, qui contiennent 0,5 à 1,2 % de Th, il y a lieu de remplacer « yttrium » par « groupe de l'yttrium ».

D'autre part, à la fin de la Note j'avais indiqué une évaluation de la proportion du Th des allanites par rapport au Th total du granite. Les pourcentages doivent être rectifiés comme suit. Pour plus de clarté, je reproduis ici le texte des quatre derniers alinéas, avec les chiffres rectifiés :

L'étude des plaques minces m'a permis d'établir que l'allanite tient une place appréciable dans le granite : 11 sections pour 18 plaques, avec une surface qui est environ 1/1000 de la surface totale du granite dans ces plaques, à peu près 1/800 en poids.

Un calcul facile permet cependant de constater que les allanites ne contiennent pas plus de 60 % du thorium total du granite.

D'après les autoradiographies, la répartition du thorium dans les allanites est statistiquement à peu près uniforme, mais discrète, avec concentration dans des centres de rayonnement, probablement cristaux ultra-microscopiques de thorite ou groupements de quelques atomes de Th (R. Coppens).

En résumé 50 à 60 % du thorium du granite se trouvent contenus dans les cristaux d'allanite, dont la plus grande dimension varie de 0^{mm},4 à 1^{mm}. 40 à 50 % du thorium et probablement près de 100 % de l'uranium sont contenus dans des inclusions bien plus petites, dont j'indiquerai ultérieurement ce que nous savons de leurs dimensions et de leur nature minéralogique.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Interprétation du point de transition du chlorure d'ammonium à T = 235°, 2 K.* Note (*) de MM. **YVES AYANT** et **MICHEL SOUTIF**, présentée par M. Jean Cabannes.

Étude de la résonance des protons de l'ion NH₄ du chlorure d'ammonium à basse température et à la température ordinaire tant sur une poudre cristalline que sur un monocristal. Interprétation des résultats par l'apparition au point de transition d'une rotation de l'ion NH₄ autour d'un axe ternaire NH.

1. *Structure du cristal.* — La structure du cristal NH₄Cl est celle du cube centré (figure). La distance N-H est égale à 1,025 Å ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 338.

(*) Séance du 5 février 1951.

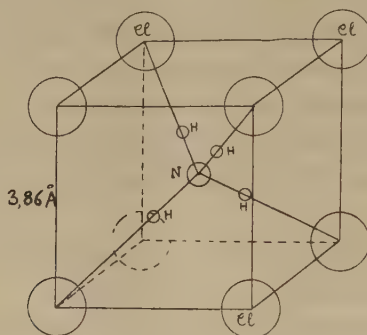
⁽¹⁾ H. S. GUTOWSKY, G. B. KISTIANOWSKY, G. E. PAKE et E. M. PURCELL, *Journ. of Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 972.

Les études des propriétés physiques de NH_4Cl ont mis en évidence l'existence d'un point de transition λ à $T_\lambda = 235^\circ,2 \text{ K}$. Diverses explications ont été proposées :

a. Hypothèse de Menzies et Mills ⁽²⁾, reprise récemment par Wagner et Hornig ⁽³⁾ : pour $T < T_\lambda$ les tétraèdres NH_4 sont tous parallèles. Pour $T > T_\lambda$ ils sont au hasard parallèles et antiparallèles.

b. Hypothèse de Pauling ⁽⁴⁾ : au-dessus du point de transition apparaît une rotation isotrope des ions NH_4 autour de N.

c. Hypothèse de Bauer ⁽⁵⁾ : au-dessus du point de transition apparaît une rotation autour d'un quelconque axe ternaire N-H-Cl.



2. *Calcul du second moment des protons de NH_4 de part et d'autre de T_λ .* — Nous avons confronté les mesures expérimentales du second moment ΔH_2^2 avec le résultat théorique que l'on peut déduire de la formule de J. H. Van Vleck ⁽⁶⁾

$$\Delta H_2^2 = \frac{3}{2} \frac{i(i+1)}{N} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{i>j} r_{ij}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)^2$$

dans laquelle r_{ij} représente la distance entre deux protons, et θ_{ij} l'angle de chaque direction H-H avec le champ magnétique continu magnétisant.

Cette formule (dans laquelle nous négligeons les interactions H-N et H-Cl très faibles) n'est valable que pour un modèle rigide. On peut admettre qu'il en est ainsi à la température du point triple de l'azote ($T = 63^\circ \text{ K}$).

Mesures à basse température. — On peut en outre remarquer que ΔH_2^2 peut être considéré comme la somme de deux termes : $(\Delta H_2^2)_{\text{H-H}}$ relatif aux interactions entre protons d'un même ion ; $(\Delta H_2^2)_{\text{H-Cl}}$, relatif aux interactions entre protons d'ions différents.

⁽²⁾ *Proc. Roy. Soc.*, 148A, 1935, p. 407.

⁽³⁾ *Rev. of Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 296.

⁽⁴⁾ *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 430.

⁽⁵⁾ *Cahiers de Physique*, 21, 1943, p. 7.

⁽⁶⁾ *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.

Nous avons étudié successivement une poudre cristalline et un monocristal (aimablement confié par M. le Professeur J.-P. Mathieu) placé de telle sorte que le champ continu H_0 et le champ haute fréquence H_1 soient dirigés suivant deux axes. Les résultats sont :

	$(\Delta H_2^2)_{H-H'}$	$(\Delta H_2^2)_{H-H''}$	ΔH_2^2 total.	ΔH_2^2 expérimental.
$T = 63^\circ K$ {				
poudre.	48,3	4,2	54,4	51
monocristal.	31	10,8	41,8	35

L'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant.

Mesure à la température ambiante. — A $300^\circ K$, au-dessus de T_λ , il est nécessaire de modifier le résultat de Van Vleck en tenant compte des mouvements et de remplacer $r_{ij}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)^2$ par $|\langle r_{ij}^{-3}(t) (3 \cos^2 \theta_{ij}(t) - 1) \rangle|^2$.

Dans l'hypothèse *a*, il n'y a pas de mouvements, seules changent les quantités $(\Delta H_2^2)_{H-H'}$, la variation étant de l'ordre de $0,2$ gauss². Le point de transition ne doit pas être décelable par la résonance nucléaire, ce qui est contraire à l'expérience.

Dans l'hypothèse *b*, on voit aisément que le monocristal à température ordinaire doit donner le même terme $(\Delta H_2^2)_{H-H'}$ que la poudre à basse température d'où un $(\Delta H_2^2)_{\text{cristal}} = 58,3$ gauss² en contradiction flagrante avec l'expérience. Dans l'hypothèse *c*, les résultats théoriques et expérimentaux sont :

	$(\Delta H_2^2)_{H-H'}$	$(\Delta H_2^2)_{H-H''}$	ΔH_2^2 total.	ΔH_2^2 expérimental.
$T = 300^\circ K$ {				
poudre.	12	4	16	17,5
monocristal.	0	10	10	12

L'accord est excellent.

3. *Anisotropie du monocristal de $ClNH_4$ à la température $T = 300^\circ K$.* — Si l'on rapporte le champ H_0 aux axes quaternaires du cristal par les angles θ , φ , ΔH^2 apparaît comme une somme d'harmoniques sphériques d'ordre 0, 2, 4 qui doit être invariante dans le groupe du cube. Ceci livre la forme de sa dépendance angulaire :

$$\Delta H^2 = \alpha + \beta (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\Phi).$$

On évalue α et β à partir des deux valeurs particulières poudre et monocristal. Expérimentalement nous pouvons faire tourner le monocristal de telle sorte que $\theta = \pi/2$, Φ variant (le champ HF : H_1 reste toujours parallèle à un axe quaternaire du cristal). On constate une nette anisotropie qui peut s'exprimer par le résultat expérimental

$$\Delta H_2^2 = 11 \pm 1 - (4,5 \pm 0,5) \cos 4\Phi.$$

Dans l'hypothèse de Bauer

$$\Delta H_2^2 = 12,5 - 4,5 \cos 4\varphi,$$

pour un modèle rigide

$$\Delta H_2^2 = 57,5 + 7,5 \cos 4\varphi,$$

ici encore l'hypothèse de la rotation ternaïre est pleinement justifiée.

4. *Conclusion.* — L'étude indépendante du point de transition et de l'anisotropie d'un monocristal conduit à la même interprétation du point λ du chlorure d'ammonium : apparition d'une rotation de l'ion NH_4 autour d'un axe ternaïre N-H.

GÉOLOGIE. — *La gerbe d'éclats tectoniques des Mischabel (Valais).*

Note de M. **FRÉDÉRIC HERMANN**, présentée par M. Paul Fallot.

Dès 1909, j'ai reconnu des contacts mécaniques entre roches identiques dans le Val d'Anniviers ⁽¹⁾. J'en ai depuis observé ou décrit un grand nombre ⁽²⁾ dont : *l'éventail de Rhêmes*, paquet de lames renversées sur le pli en retour du Val Savarenche; la généralité, en France, en Italie et en Suisse, de la structure de la *Nappe des Schistes lustrés* en écaïlles charriées, envahies à l'arrière par l'intrusion de masses simiques, migrées le long des surfaces listriques avec des lambeaux de Gneiss et de Trias; enfin, j'interprète la structure du massif de la Vanoise par des écaïlles subverticales admettant entre elles des restes de Mésozoïque (Haut vallon et environs du col de Chavière).

Résultat provisoire, l'esquisse ci-jointe transforme le classique *Pli en retour des Mischabel* en une *gerbe d'éclats, exprimés obliquement de la profondeur, amoncelés sur l'empilement sub-horizontale des grandes lames listriques de la Nappe du Grand Saint-Bernard*.

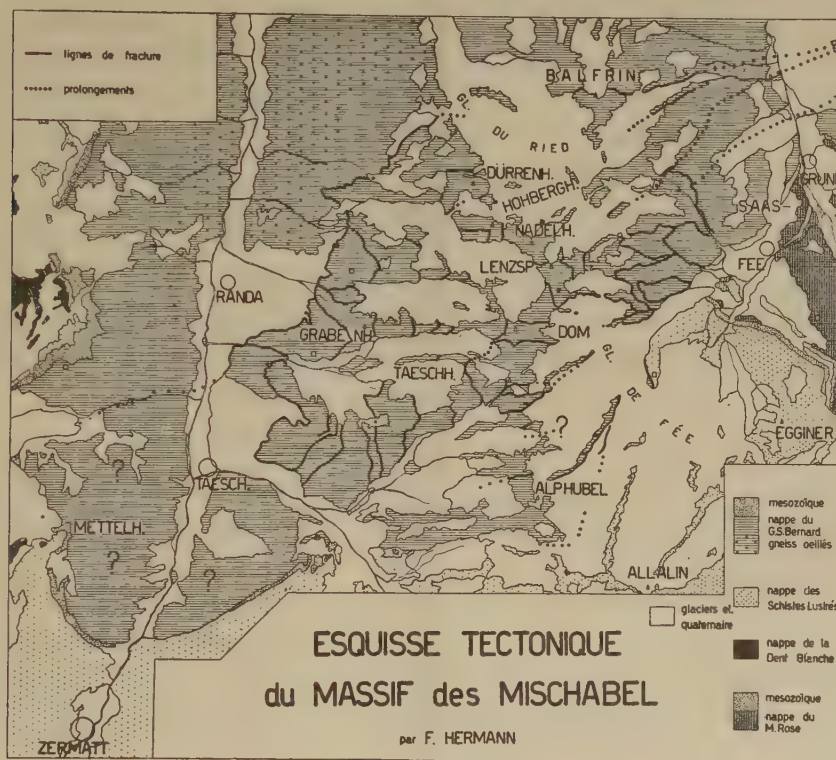
Chacune des fractures visibles dans les parois rocheuses a été l'objet d'observations répétées de plusieurs stations, sous plusieurs angles et éclairages. Les raccords sous les glaciers, parfois évidents, ne sont pas dessinés en général. Les prolongements sous le Quaternaire provoquent des sillons faciles à suivre mais approximatifs.

On remarquera, sur la figure, les éclats répétés en feuilles d'artichaut, dressés presque à la verticale, surtout dans le versant de Saas et ceux, en forme de sabot, sur celui de Zermatt. Ils se couchent peu à peu sur la nappe sub-horizontale, découpent en tous sens les structures parallèles présumées et

⁽¹⁾ *Recherches géologiques dans la partie septentrionale des Alpes Pennines*, Thèse, Lyon, 1913.

⁽²⁾ *Mem. Istit. Geol. Univ. Padova*, 7, 1927, deux stéréogrammes sans texte; 7, 1928, p. 1 à 18; 8, 1928, p. 1 à 80; *Carta Geologica delle Alpi Nord-occidentali* 1/200 000, Milan-Bâle, 1938, avec notice explicative.

remplacent par leur *gerbe* l'illusoire « pli en retour des Mischabel » ⁽³⁾. La partie la plus méridionale de celui-ci, dans les pentes du Mettelhorn et celles qui leur font face, semble offrir des complications analogues. Il est possible que l'apparence de courbure que l'on a pu voir sur les coupes courantes ou en descendant du Gornergrat, et que l'on ne verrait guère normalement au sens de poussée, se décompose en écailles et qu'il n'existe pas de pli.



(Éch. 1 : 150 000).

L'allure de l'ensemble de la *gerbe* rappelle un S dont la longue branche centrale pointerait au Nord et Nord-Nord-Est, tournerait dans le glacier du Ried et de là, vers le Nord-Est et le Fletschhorn (flèches de la figure) puis, contournant le front de la nappe du Mont-Rose vers le Sud-Est et le Laquintal irait s'éteindre au Nord de Bognanco (Ossola). Tout cela forme non pas un synclinal renversé, mais une simple demi-cuvette ouverte au Sud-Ouest, la

⁽³⁾ A. Güller (*Ecl. geol. Helvet.*, 40, 1947, p. 39-161) conçoit un *lambeau de l'Alphubel* délimité seulement à l'Ouest, où il décrit des restes de couverture mésozoïque, des contacts répétés avec les gneiss là-même et sous le Mettelhorn, et aussi des gneiss à la Langfluh. J'y ai distingué plusieurs éclats.

nappe du Mont-Rose n'étant nulle part sous-charriée et n'entrant en contact avec celle du Saint-Bernard qu'entre les environs de Saas-Fée et l'arête Fletschhorn-Weissmies. (A l'observation morphologique, sur toute cette arête et le versant de Saas correspondant, la seule ligne qui semble pouvoir marquer ce contact offre le tracé Schwarzmies-Thalweg sous la cabane Weissmies-Fletschjoch-Toit des roches vertes du Laquintal.)

Il semble, quant à l'ascension latérale vers l'Est de la nappe du Saint-Bernard proprement dite, que, comme celle du Mont-Rose dont une légère descente du Gornergrat au Thalweg de Saas est un fait évident, elle soit à peu près nulle sur cette transversale, un violent redressement se produisant de là vers l'Ossola.

A l'Ouest de Zermatt, sur plus de 50^{km} latéralement, les parties arrière de la nappe du Saint-Bernard disparaissent sous celle des schistes lustrés, elle-même laminée sous le poids de la nappe de la Dent Blanche. Ce fait interdit d'imaginer des continuités latérales dans cette direction, notamment avec le pli en retour du Valsavarenche, pli véritable et de structure exactement opposée. Il est logique, d'après les faits constatables, de concevoir que la masse de la nappe du Saint-Bernard ait été totalement refoulée devant l'avancée, en traineau, de masses plus internes tendant à rider devant elles son arrière, en arc concave débordant.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur l'origine par déferrification des gneiss hololeucocrates de la Grande Kabylie (Algérie)*. Note de M. **JEAN THIÉBAUT**, présentée par M. Charles Jacob.

En Grande Kabylie, on trouve, interstratifiées dans des gneiss ceillés à biotite, des bandes blanches d'une roche désignée jusqu'ici par le nom de « granulite gneissique ». La présente Note montre que ces roches résultent de la transformation tardive de gneiss normaux par déferrification de la biotite, et par enrichissement en feldspath potassique.

Les noyaux anticlinaux du massif cristallophyllien de la Grande Kabylie sont constitués, pour une grande partie, par des gneiss du type « embréchite » ⁽¹⁾. Cette formation contient, par endroits, des ensembles de strates où les roches ont un faciès de teinte anormalement sombre, alternant avec des bandes entièrement blanches.

Nous avons étudié un tel complexe sur les excellents affleurements des gorges de l'Oued Aïssi, à une centaine de mètres au Nord du pont de Tahrouirt. Les bandes blanches ne dépassent pas ici quelques mètres d'épaisseur et leur passage aux bandes sombres se fait par une zone de transition d'une vingtaine de mètres.

(¹) J. THIÉBAUT, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 972.

L'examen microscopique et l'étude chimique de ces roches montrent les particularités suivantes :

a. Gneiss normal. — On donnera ici, à titre de comparaison, les caractères d'un gneiss normal pris en dehors des zones où se manifestent les caractères étudiés. Il s'agit d'embranchites typiques, à microcline perthitique, albite, myrmékite, biotite et muscovite. Ce dernier minéral n'est que peu abondant.

b. Gneiss sombre. — On a affaire alors à des embréchites, à première vue analogues. Cependant le microcline y est partiellement albitisé, et l'albite qui s'y joint est plus purement sodique (An^{5-8}). Les micas sont représentés par de la biotite et de la muscovite associées en quantités à peu près égales. Ce dernier minéral s'est formé par déferrification de la biotite ainsi que le montre l'aspect des lamelles contenant notamment en assez grande abondance des grains d'hématite retenus entre les clivages. L'hématite forme en outre de nombreux amas aux alentours de ces micas.

c. Gneiss de transition. — La roche diffère de la précédente en ce que le microcline n'est pas albitisé et par l'absence de la biotite. La muscovite reste souillée de grains d'hématite, mais la pigmentation ferrugineuse a disparu du fond de la roche.

d. Gneiss blanc. — Le seul feldspath est ici le microcline pur. L'albite a complètement disparu. La muscovite est désormais limpide et purgée de ses grains d'hématite.

L'analyse chimique traduit quantitativement ces caractères de la manière suivante :

b = gneiss sombre; c = gneiss de transition; d = gneiss blanc.

	<i>b.</i>	<i>c.</i>	<i>d.</i>
SiO ₂	68,9	73,5	78,2
Al ₂ O ₃	12,7	15,7	13,2
Fe ₂ O ₃	9,1	1,0	0,1
CaO.....	1,6	0,8	1,2
MgO.....	2,8	1,9	0,8
Na ₂ O.....	1,8	2,7	0,2
K ₂ O.....	2,6	3,2	4,9
P ₂ O ₅	0,7	0,6	0,9
H ₂ O.....	0,2	0,2	0,1

De ces données, on peut conclure semble-t-il que les gneiss sombres et les gneiss blancs tiennent leur caractère d'un même phénomène de métasomatose tardive, ayant affecté les embréchites normales. Ces modifications atteignent le maximum d'intensité dans les gneiss blancs, dont on peut dire plus exactement qu'ils ont été *blanchis* par transformation de la biotite en muscovite, avec expulsion du fer hors de la roche. Dans la zone de transition, on retrouve ce même phénomène incomplètement développé. Enfin dans les zones sombres, il y a eu accumulation du fer chassé des zones blanches. Ce mouvement du fer s'accompagne d'une mobilisation alcaline, se traduisant par un enrichissement en potassium des gneiss blancs, et en sodium des gneiss de transition et des gneiss sombres.

La connaissance de ce phénomène permet de comprendre à l'échelle régionale, la genèse des vastes formations de gneiss blancs, connus par ailleurs

en Grande Kabylie sous le nom de « gneiss granulitiques » ⁽²⁾. En effet, l'étude de ces gneiss nous a permis d'y retrouver la trace de modifications secondaires analogues à celles ici décrites.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *L'ontogénie du phloème intraxylémien dans la tige de Lebrunia bushaie Staner (Guttifères)*. Note (*) de M. **ALBERT DUCHAIGNE**, présentée par M. Paul Becquerel.

Le phloème intraxylémien de *Lebrunia* correspond au type *Thunbergia* décrit par Chodat et Roulet; c'est un liber surnuméraire centrifuge très précoce et riche en méats; il provient du bord cambial interne qui donne indifféremment naissance à du bois et à du liber.

L'arbre que Staner a appelé *Lebrunia bushaie* est une nouvelle espèce africaine particulièrement intéressante dont les graines volumineuses fournissent une huile très appréciée au Congo belge ⁽¹⁾. Normand a découvert l'existence de cordons libériens inclus dans son bois, mais, s'étant adressé à du matériel d'herbier, il n'a pu se prononcer sur leur origine ⁽²⁾; aussi avons-nous entrepris l'étude ontogénique du bois de *Lebrunia* afin de résoudre ce problème.

Le phloème intraxylémien ou liber intraligneux, appelé phloème interxylémien par de nombreux auteurs, constitue d'ailleurs l'un des sujets les plus délicats de l'anatomie, car son origine n'est pas encore connue avec certitude dans la plupart des cas comme vient de le montrer Mullenders ⁽³⁾.

Dans la jeune tige de *Lebrunia* la formation de liber intraligneux suit de près celle des premiers vaisseaux. Ceux-ci apparaissent d'abord aux deux extrémités du grand axe, puis suivant le petit axe du cylindre conducteur elliptique; mais on ne peut pas parler de faisceaux distincts, car il y a toujours continuité du cambium et du méristème apparemment vasculaire. Entre ces groupes de premiers vaisseaux et à proximité de la moelle s'individualisent rapidement de quatre à huit îlots de méristème caractérisés par de minuscules méats (*fig. 1*), puis par le cloisonnement de certaines cellules dans des directions variées; en général, une cellule-mère donne deux ou trois éléments qui évoluent en tubes criblés et cellules compagnes; les méats grandissent et les cellules qui ne se cloisonnent pas demeurent parenchymateuses. Il se constitue ainsi une huitaine de fascicules criblés surnuméraires centrifuges très précoces (*fig. 2*). La différenciation de leurs tubes criblés les plus externes est à peine achevée

⁽²⁾ Feuilles de Dra-él-Mizan et Fort National, 1/50000^e.

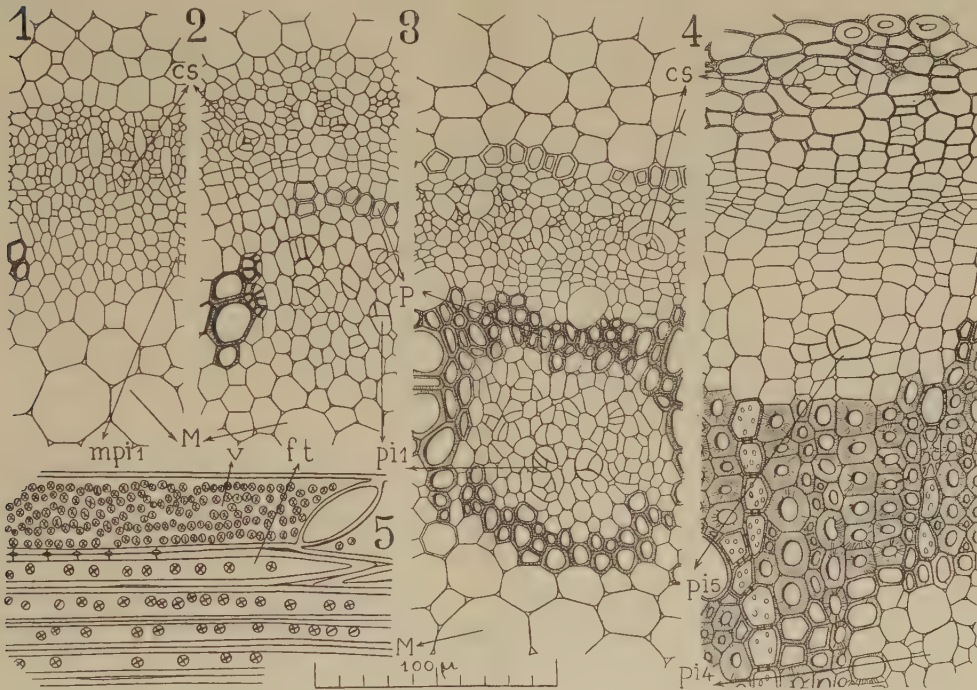
(*) Séance du 5 février 1951.

⁽¹⁾ P. STANER, *Bull. Jardin bot. Bruxelles*, 13, 1934, p. 105.

⁽²⁾ D. NORMAND, *Bull. Soc. bot.*, 93, 1946, p. 245.

⁽³⁾ *La Cellule*, 51, 1947, p. 7.

que déjà quelques cellules commencent à se lignifier au-dessus de chaque fascicule. La lignification peut débiter en un point médian ou latéralement, mais elle progresse toujours tangentielllement et ne comporte pas de recloisonnements cellulaires; elle réalise, selon l'expression habituelle, un pont ligneux qui finit par s'unir aux bandes vasculaires radiales; la différenciation du cambium est redevenue normale, momentanément. Un peu plus tard le bord pérимédullaire se lignifie à son tour; l'îlot libérien est alors entièrement inclus dans le bois (fig. 3). Ce mode de formation correspond donc au type *Thunbergia* décrit par Chodat et Roulet, très différent du type *Strychnos*.



Lebrunia bushaie. — 1, 2, 3, ontogénie d'un des premiers fascicules libériens intralibérien, *pi 1*, de la tige; 4, tige âgée; 5, bois longitudinalement; *m. p. i. 1*, méristème d'un premier fascicule; P, pont ligneux; M, moelle; *c. s.*, canal sécréteur; *p. i. 4*, *p. i. 5*, 4^e et 5^e fascicules suivant un même rayon; *v*, vaisseau ponctué; *f. t.*, fibre trachéide.

Alors que le développement centrifuge du bois se poursuit indéfiniment, l'activité centripète du cambium s'arrête au contraire dès l'apparition des premiers vaisseaux, mais de nouveaux fascicules libériens centrifuges s'ajoutent aux précédents et s'observent dans tous les secteurs du cylindre ligneux (fig. 4). Ils se forment toujours de la même façon : recloisonnement de certaines cellules d'un îlot cambial centrifuge méatique, différenciation criblée puis pont ligneux.

Ce phloème diffère du liber normal centripète par l'absence de canaux

sécréteurs et la présence de nombreux méats. Ces méats, de formation précoce, corroborent les observations de Martens et Pigneur qui s'élèvent contre la conception améatique classique du liber (⁴). Enfin, le bois qui entoure chaque ilot comporte des fibres trachéides (*fig. 5*) dont les caractères primitifs n'ont pas encore été signalés; elles ressemblent davantage à des trachéides qu'aux fibres trachéides typiques décrites par Jeffrey; elles ont en effet des ponctuations aréolées du type cycadéen dont les fentes atteignent à peine le pourtour de l'aréole et qui rappellent par conséquent les fibres découvertes par Lemesle chez les Apocarpées archaïques (⁵).

Ainsi le cambium de *Lebrunia* perd rapidement son activité bifaciale et le méristème centrifuge qu'il produit donne indifféremment naissance à du bois et à du liber contrairement à la potentialité normale d'un tel méristème.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur les « masses chromatiques » signalées dans le cytoplasme de l'oosphère des Mnium.* Note (*) de M. CLAUDE HAMANT, présentée par M. Raoul Combes.

Il existe dans le cytoplasme de l'oosphère des sept espèces de *Mnium* qui ont été étudiées des nucléoles cytoplasmiques, émis plus ou moins précocement par le nucléole du noyau, dont ils gardent les caractères de colorabilité, et qui sont susceptibles de croissance et de fragmentation. Ces formations paraissent liées au gamète femelle fonctionnel.

Dans un travail sur *Mnium cuspidatum*, G. M. Holferty (¹) a, le premier, signalé la présence, dans le cytoplasme de l'oosphère, de masses chromatiques (*mass of chromatin*) au nombre de 1 à 3. Puis J. Pottier (²) observe des phénomènes identiques chez *M. punctatum* et chez *M. undulatum*; G. S. Bryan (³) figure des *cytoplasmic bodies* chez *M. medium*. J'ai personnellement contrôlé toutes ces observations et je les ai étendues à *M. affine*, *M. hornum* et *M. rostratum*. Ces formations se rencontrent donc d'une manière constante dans le cytoplasme de l'oosphère de sept espèces de *Mnium*, et il n'est pas interdit de penser qu'elles constituent une originalité cytologique de ce genre. Mais il importe de remarquer, dès l'abord, que l'expression de *masses chromatiques*, créée par Holferty et reprise par Pottier ne peut être conservée. Ces masses, en effet, ne renferment pas d'acide thymonucléique et elles ne se colorent pas par la

(⁴) *La Cellule*, 51, 1947, p. 186.

(⁵) R. LEMESLE, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 195.

(*) Séance du 8 janvier 1951.

(¹) *Botanical Gazette*, 37, 1904, p. 106-126.

(²) *Comptes rendus*, 173, p. 445 et 463.

(³) *Botanical Gazette*, 84, 1927, p. 89-101.

réaction de Feulgen; elles présentent, par contre, une troublante identité d'aspect et de colorabilité avec le nucléole, qui leur donnerait naissance à la faveur d'une fragmentation, hypothèse émise par Holferty et reprise par Pottier. Des formations analogues ont été décrites dans les cellules animales⁽¹⁾ sous le nom de nucléoles cytoplasmiques, terme qui me paraît pouvoir être également adopté ici.

Les nucléoles cytoplasmiques ne sont pas exclusivement localisés dans l'oosphère, et l'on peut les rencontrer aussi dans les diverses cellules de la rangée axiale, fait qui doit être mis en relation avec le moment où ils sont expulsés dans le cytoplasme. Sous ce rapport, deux catégories se dégagent des comparaisons réalisées :

1° le nucléole apparaît précocement dans la cellule centrale; on pourra donc le rencontrer dans la cellule ventrale, dans la cellule primaire du canal et dans les cellules qui en sont issues. Un certain hasard préside à cette distribution, car le nucléole cytoplasmique ne se divise pas d'une façon régulière. Dans ce cas, qui est celui de *M. undulatum*, des nucléoles cytoplasmiques se rencontrent dans une ou dans plusieurs cellules du canal du col, dans la cellule ventrale, puis dans l'oosphère et dans la cellule canal du ventre.

2° le nucléole cytoplasmique se forme en premier lieu dans la cellule ventrale et il ne se rencontre que dans les deux cellules qui en sont issues, ou uniquement dans l'une des deux, qui est alors l'oosphère fonctionnelle. C'est le cas de *M. affine*, *M. medium*, *M. cuspidatum* et *M. punctatum*. *M. hornum* et *M. rostratum* offrent souvent un cas extrême avec l'apparition du nucléole cytoplasmique dans l'oosphère seulement. Son existence dans les cellules de la paroi du col archégonial, signalée par Pottier, est très douteuse et se trouve infirmée par mes observations.

Les nucléoles cytoplasmiques proviennent du nucléole du noyau. Chez *M. rostratum*, le nucléole du noyau de l'oosphère se rapproche de la membrane nucléaire qu'il déforme en hernie et crève, puis il se vide d'une partie de sa substance, sous la forme d'un nuage qui ne se mélange pas au cytoplasme et qui se rassemble ensuite en globule. Celui-ci atteint rapidement, puis dépasse le volume du nucléole. Chez *M. undulatum*, le nucléole du noyau de la cellule centrale ou d'une des cellules qui en sont issues, s'étrangle en 8, ou se lobe en trèfle, rarement en mûre; on observe ensuite le ou les nucléoles cytoplasmiques appliqués à l'extérieur de la membrane nucléaire, puis ils s'en écartent, et ils subissent, comme dans le premier cas, une importante augmentation de volume, qui leur fait dépasser la taille du nucléole nucléaire. Ce sont, au début, des granules denses, sphériques, de 1^µ,5 de diamètre, dont la colorabilité est identique à celle du nucléole; ils s'étranglent ensuite en 8, dont les deux moitiés se séparent, ou restent unies, ce qui explique leur

(¹) NOUVEL, *Les Dicyémides* (*Arch. de Biol.*, 58, 1947, p. 57-220).

répartition capricieuse dans les cellules-filles. Dans l'oosphère mûre, le nucléole cytoplasmique se présente fréquemment sous l'aspect de sphères égales ou inégales, de 4-5 μ de diamètre en moyenne, isolées ou accolées par 2-3; le centre en est moins dense et plus faiblement colorable que la zone périphérique. Les réactions de coloration sont les mêmes que celles du nucléole, même à maturité, mais la colorabilité du nucléole cytoplasmique diminue à mesure qu'il croît, comme si son contenu initial, se diluait. Il est habituellement cerné par une auréole cytoplasmique claire.

Les nucléoles cytoplasmiques sont liés au gamète femelle, dans le genre *Mnium*. Ils sont présents dans toutes les cellules fécondables : oosphère normale, oosphère surnuméraire quand elle existe, oosphère des organes androgynes (*M. medium*, *M. rostratum*). Ils persistent après la fécondation, mais ils ne se fragmentent plus, et leur répartition dans les cellules de l'embryon est fonction de l'endroit où ils se trouvent au moment des cloisonnements; on les observe donc, après la première division du zygote, soit dans la cellule supérieure, soit dans la cellule inférieure. Ils sont discernables encore durant quelques divisions, puis ils se résorbent dans le cytoplasme.

GÉNÉTIQUE. — *Sur la méiose de quelques hybrides d'Iris.*

I. *Hybrides diploïdes et triploïdes Pogoniris grands.* Note de M. MARC SIMONET, présentée par M. Louis Blaringhem.

Des anomalies de la méiose sont signalées chez quelques hybrides diploïdes et triploïdes d'*Iris Pogoniris* grands; et la plupart d'entre elles peuvent être rapportées à des changements de structure chromosomiques (translocations, inversions par exemple). Apparus spontanément ou sous l'action des conditions de milieu (température, etc.) de tels changements ont une importance certaine comme facteurs d'évolution.

C'est dans le but de vérifier certaines généalogies chez les Iris des Jardins (*Pogoniris* grands) que quelques hybrides ont été réalisés puis étudiés au point de vue méiotique. Les premiers résultats obtenus font l'objet de la présente Note.

Entre *Pogoniris* grands diploïdes ($n = 12$) : *pallida*, *variegata*, *imbricata* et *Perrieri* (nom. nud.) ⁽¹⁾ nous avons obtenu les combinaisons suivantes : *variegata* \times *Perrieri*, *pallida* \times *variegata*, *pallida* \times *Perrieri*, *imbricata* \times *pallida* et les hybrides inverses; tous sont à $2n = 24$.

A la méiose de l'*I. variegata* \times *Perrieri*, $n = 12$ existe dans les 9/10 des cellules examinées, un trivalent a été observé dans deux cellules et des univalents (0—2) dans huit cellules, soit, en moyenne, par cellule : 0,3 univalents,

(¹) C'est l'*I. aphylla* de l'Arcluraz (*Ann. Sci. Nat.*, 16, 1934, p. 283-284).

11,8 bivalents, 0,04 trivalents, c'est-à-dire 23,7 éléments conjugués pour 11,8 configurations chromosomiques.

Chez l'*I. pallida* \times *variegata*, $n = 12$ n'est plus présent que dans une seule cellule et dans les autres des univalents (0 — 5), des bivalents (6 — 12) et dans les 9/10 des cellules des trivalents (0 — 3) sont présents; en outre un tétravalent a été trouvé dans deux cellules et un pentavalent dans une autre, soit en moyenne, par cellule : 2,6 univalents, 8,4 bivalents, 1,4 trivalents, 0,04 tétravalents et 0,02 pentavalents, c'est-à-dire 21,2 chromosomes conjugués pour 9,8 configurations. Les *I. pallida* \times *Perrieri* et *imbricata* \times *pallida* ont un comportement à peu près identique.

Entre *Pogoniris* grands diploïdes et tétraploïdes ($n = 24$: *Cypriana*, *macrantha*, *Ricardi* et *aphylla*) nous avons obtenu quatre hybrides : *macrantha* \times *imbricata*, *aphylla* \times *pallida*, *Cypriana* \times *variegata* et *pallida* \times *macrantha* tous triploïdes à $2n = 36$. En outre, l'étude de la méiose de l'*I. Ricardi* \times *pallida* = \times *Mlle Schwartz* (Denis) a été reprise sur un matériel plus abondant⁽²⁾. De nombreux trivalents (0 — 9) associés à des bivalents (3 — 13) à des univalents (3 — 13) et à quelques rares tétravalents (0 — 1) caractérisent l'ensemble de ces hybrides. Ainsi, pour les *I. macrantha* \times *imbricata* et \times *Mlle Schwartz* on trouve respectivement en moyenne, par cellule : 9,0 et 7,3 univalents, 9,3 et 7,7 bivalents, 2,8 et 4,4 trivalents et 0,03 tétravalents, c'est-à-dire 27,0 et 28,7 éléments conjugués pour 12,1 configurations. Les trois autres hybrides ont un comportement intermédiaire entre ces deux extrêmes. La somme des configurations bivalentes et trivalentes dépasse souvent 12 (jusqu'à 57 % des cellules chez l'*I. pallida* \times *macrantha*) et atteint même 15 dans une cellule de l'*I. aphylla* \times *pallida*.

Un pont de chromatine relie assez souvent les masses anaphasiques des divisions I et II de l'*I. macrantha* \times *imbricata* et des quatre hybrides diploïdes étudiés.

Ces examens méiotiques montrent que parmi les hybrides diploïdes, seul l'*I. variegata* \times *Perrieri* a une méiose très proche de la normale; les génomes des parents devant être presque entièrement homologues. Par contre, les trois autres hybrides ont un comportement tout différent et inattendu par suite du nombre élevé de trivalents et l'existence de quelques tétravalents et pentavalents; soit exactement l'association chromosomique déjà découverte pour la conjugaison d'une autre garniture diploïde *Pogoniris* chez l'*I. pallida* \times *Leichmac*⁽³⁾. Malgré la série polyploïde multiple de quatre qui caractérise les *Pogoniris*, on sait, par le comportement généralement asyndétique des chromosomes *pallida* chez les *Pogoevansia*, *Pogocyclus* et *Pogoregelia* (*loc. cit.*),

(²) *Bull. Biol. France et Belg.*, 66, 1932, p. 255-444.

(³) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1544.

que les *Pogoniris* grands à $n = 12$ ne sont pas autopolyploïdes et que ce n'est pas à l'autopolyploïdie que doit être attribuée la formation presque régulière de trivalents à la méiose de la plupart de leurs hybrides, mais bien plutôt à des changements de structure d'ordre chromosomique : translocations simples ou réciproques, par exemple.

De même, chez les hybrides triploïdes la présence de quelques tétravalents et l'existence fréquente de cellules à 13, 14 et 15 configurations, au lieu de 12, laissent entrevoir que ces triploïdes ne sont pas seulement des hybrides « numériques » mais aussi des hybrides « structuraux ». Il est donc probable que des modifications de structure sont aussi intervenues pour différencier les génomes des espèces tétraploïdes, ce qui pourrait permettre d'expliquer certaines associations polyvalentes complexes (hexavalentes ou octovalentes) difficiles à interpréter avec exactitude chez des hybrides *Pogoniris* tétraploïdes (⁴).

Un autre type de modifications « structurales » existe encore chez la plupart de ces hybrides, y compris l'*I. variegata* \times *Perrieri*, puisque les plantes qui présentent des ponts de chromatine (probablement accompagnés de fragments) aux anaphases des divisions I et II sont le plus souvent interprétées comme hétérozygotes pour quelques inversions entre chromosomes homologues.

Signalons enfin que ces diverses anomalies méiotiques entraînent une certaine stérilité : le pollen des triploïdes ne renferme que 40-65 % de grains bien conformés, celui des hybrides diploïdes de 20 à 40 %, alors que l'*I. variegata* \times *Perrieri*, à méiose à peine altérée, en renferme 85 à 90 %.

PHYSIOLOGIE DE LA NUTRITION. — *Mécanisme glycostatique de la régulation de la nutrition*. I. *Mécanisme à court terme*. Note de M. JEAN MAYER, présentée par M. André Mayer.

Une série d'expériences, utilisant le Rat, le Chien, la Souris et l'Homme comme sujets a montré que l'ajustement à court terme des entrées aux sorties énergétiques est réglée par les variations de la glycémie, tandis que le mécanisme de correction à long terme est sous la dépendance du taux du glycogène hépatique.

La question de la régulation de l'appétit est l'un des plus anciens problèmes de la physiologie. Posé clairement pour la première fois par Haller (¹), elle a progressé pendant les deux derniers siècles sur plusieurs points sans recevoir jusqu'ici une réponse définitive. Trois avances récentes doivent être men-

(⁴) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1158.

(¹) *Fames et Sitis, Elementa Physiologia*, 6, 1776, p. 185.

tionnées : le rôle des contractions gastriques dans la genèse de la faim (Carlson) ⁽²⁾; l'indication du rôle de l'hypothalamus dans la régulation de l'appétit que montre la provocation d'hyperphagie par certaines lésions de l'hypothalamus ⁽³⁾; et les travaux de André Mayer et de ses collaborateurs sur les caractéristiques de la régulation ⁽⁴⁾. Ces travaux ont montré que la nutrition est un phénomène réglé et que cette régulation est assurée par deux mécanismes : un mécanisme d'ajustement des entrées aux sorties, à court terme; et un mécanisme de correction par compensations successives, opérant sur des périodes de plusieurs jours; ces deux mécanismes étant caractérisés par leur précision, leur sensibilité et leur fidélité propres. Les expériences que nous allons résumer ici ont trait au côté biochimique du problème et permettent d'interpréter l'existence des deux mécanismes régulateurs.

Dans cette Note nous étudierons le *mécanisme d'ajustement à court terme*.

Ce mécanisme repose sur les variations de la glycémie.

Des expériences faites sur des chiens, des rats, et sur des hommes soumis à des injections intraveineuses ont permis d'établir que tout facteur tendant à augmenter le taux de la glycémie a pour effet de diminuer l'ingestion d'aliments fournisseurs d'énergie et réciproquement. Par exemple, des ingestions de glucose et de fructose diminuent l'appétit bien au delà de l'équivalent calorique du sucre administré. Ce fait a été établi d'abord par la comparaison de l'ingestion volontaire étudiée dans des groupes de 60 rats recevant par injection intraveineuse, les uns un ou deux grammes par jour de glucose et les autres (témoins) recevant un volume identique de solution isotonique de chlorure de sodium. Il a été étendu à des hommes, volontaires hospitalisés, recevant des injections de glucose couvrant le quart de leurs besoins caloriques théoriques et chez qui tout désir alimentaire fut aboli.

D'un autre côté, chez le Rat, le Chien ou l'Homme, tout agent diminuant le taux de la glycémie entraîne une augmentation de l'ingestion d'aliments énergétiques. Par exemple, l'insuline, employée à doses suffisamment petites pour ne pas diminuer le taux de la glycémie au delà de la valeur caractéristique du jeûne, augmente de façon significative l'ingestion calorique.

L'exercice musculaire augmente immédiatement la consommation énergétique si sa durée et son intensité sont suffisantes pour provoquer une chute relative de la glycémie.

Par contre, les agents dont l'administration n'est pas suivie de variations de la glycémie comme le sucrose, même donné à doses considérables, ne modifient

⁽²⁾ *The Control of Hunger in Health and Disease*, Chicago, 1916.

⁽³⁾ J. R. BROBECK, *Phys. Rev.*, 26, 1946, p. 541.

⁽⁴⁾ A. GASNIER et A. MAYER, *Ann. Phys.*, 15, 1939, p. 146, 157, 186, 195, 210; CHEVILLARD, GASNIER et A. MAYER, *Ann. Phys.*, 15, 1939, p. 271.

pas la consommation énergétique. Ce fait a été vérifié sur plusieurs espèces animales et sur l'Homme.

Deux faits doivent être notés. D'une part, le facteur essentiel de la régulation est constitué, non par le taux absolu de la glycémie, mais par les variations de la glycémie au cours de la journée. Ceci a pu être montré par l'étude d'animaux présentant des degrés divers de diabète, par exemple. D'autre part l'organisme s'adapte après quelques jours à un nouveau taux de glycémie. Chez le Rat traité par l'insuline à faible dose, cette adaptation se constate après une semaine. Si le traitement est interrompu à ce moment, il se produit une chute de l'appétit, coïncidant avec la montée du taux de glycémie.

La glycémie paraît agir sur une zone particulièrement réceptive de l'hypothalamus, probablement en causant indirectement des variations de l'état électrique des tissus, par l'intermédiaire de variations du taux de phosphorylation.

ZOOLOGIE. — *Morphogenèse des colonies du Bryzozoaire Bugula neritina L.*

Note de M. MARCEL ABELOOS, présentée par M. Maurice Caullery.

Bugula neritina, Bryzozoaire très commun dans le Vieux-Port de Marseille, forme normalement des colonies arborescentes sans aviculaires, à ramification régulièrement dichotomique, dont les branches portent des zoïdes disposés sur deux rangées parallèles, les zoïdes de la rangée droite alternant régulièrement avec ceux de la rangée gauche. Les zoïdes sont *asymétriques* : il en existe deux types, droit et gauche, correspondant aux deux rangées d'un rameau. Tous les zoïdes d'une colonie ont la même orientation dorso-ventrale.

1. Les colonies s'accroissent normalement par les extrémités des rameaux. A chaque extrémité, on trouve deux bourgeons inégaux : le plus petit prolonge le dernier zoïde complètement différencié; le plus développé prolonge, sur l'autre file, l'avant-dernier zoïde formé. Chaque zoïde engendre un bourgeon de même asymétrie.

Lors de la ramification dichotomique d'une branche, le zoïde terminal droit fournit deux bourgeons, l'un droit, l'autre gauche, origines des deux files de zoïdes de la branche droite de la ramification. Le zoïde terminal gauche engendre de la même façon les deux files de la branche gauche.

2. Dans une touffe isolée en culture, les zoécies basales en dégénérescence peuvent produire de nouveaux rameaux qu'on peut qualifier d'*adventifs*. Un bourgeon en massue sort par l'ouverture de la zoécie et engendre bientôt de nouveaux zoïdes (un tous les deux jours à 15°). Les premiers zoïdes ainsi formés sont disposés sur une seule rangée. Ce type de bourgeonnement simple produit d'une à quatre zoécies. Puis la disposition normale sur deux files en

alternance réapparaît, le dernier des zoïdes isolés engendrant deux bourgeons inégaux.

Tous les zoïdes de la file simple sont de même asymétrie (droite ou gauche) que le zoïde qui a produit le rameau adventif. Cette conservation de l'asymétrie dans le bourgeonnement est d'autant plus remarquable que la face ventrale des rameaux adventifs ne coïncide généralement pas avec celle du rameau d'origine.

Le passage de la disposition sur une file à la disposition sur deux files dans les rameaux adventifs est analogue à celui qu'on observe dans chaque file de zoïdes d'une branche subissant la ramification dichotomique normale.

3. La section transversale d'un rameau d'une colonie hors de la zone terminale de bourgeonnement est rarement suivie de régénération. On peut observer cependant deux types de « *régénération* » :

a. La régénération peut s'effectuer simultanément à partir des deux zoécies intéressées par la section. Elle produit deux files de zoécies qui se raccordent exactement avec les parties anciennes du rameau : on peut parler, dans ce cas, d'une véritable régénération de la colonie dans son ensemble.

b. Plus fréquemment, une seule des zoécies sectionnées est l'origine d'une régénération : elle produit un bourgeon en massue, qui sort par l'ouverture de la zoécie, ou par l'extrémité du rameau et évolue ensuite exactement de la même façon qu'un rameau adventif.

L'accroissement des rameaux normaux, celui des rameaux adventifs et des rameaux de régénération, sont ainsi soumis aux mêmes règles : 1° *lorsqu'un zoïde n'engendre qu'un bourgeon, celui-ci est de même asymétrie que lui*; 2° *lorsqu'il en engendre deux simultanément, ceux-ci diffèrent par leur asymétrie et leur taille et le plus avancé est celui dont l'asymétrie est opposée à celle du zoïde bourgeonnant.*

4. Pour voir si le fait pour un zoïde de ne fournir qu'un bourgeon, alors qu'il possède la potentialité d'en donner deux, résulte d'une *inhibition* exercée par le bourgeon de l'autre file, j'ai lésé les bourgeons terminaux en voie de différenciation sur des rameaux adventifs à deux files de zoïdes. Lorsque l'intervention arrête le développement de l'un des bourgeons terminaux, l'autre évolue à la façon d'un bourgeon adventif à zoïde isolé unique : il donne un zoïde isolé conforme à son asymétrie présomptive, puis deux bourgeons inégaux qui rétablissent la disposition normale sur deux files. L'expérience confirme donc la notion d'une libération, sous l'influence de l'isolement, des potentialités de bourgeonnement maxima. Elle conduit à admettre l'existence d'une inhibition mutuelle entre les deux files parallèles de zoïdes dans la croissance d'un rameau normal. Il ne semble pas cependant qu'un isolement anatomique des deux files intervienne pour déterminer la ramification dichotome normale.

En définitive, la morphogenèse coloniale, chez *Bugula neritina*, paraît déterminée, dans le bourgeonnement simple comme dans le bourgeonnement double, par les interactions qui s'exercent à l'intérieur du groupe des trois zoïdes terminaux du rameau. Les zoïdes de cette *triade*, bien qu'ébauchés simultanément, sont à trois états de développement différents; le plus développé et le plus jeune sont de même asymétrie; le bourgeon de taille intermédiaire est, par son asymétrie et sa situation, opposé aux deux autres. Les relations entre les zoïdes de cette triade ne sont pas sans analogie avec celles qui lient les composants d'une *formation triple*.

BIOLOGIE DES INSECTES. — *Observations sur le cycle évolutif de Rhynchites cœruleus de Geer* (Col. Curculion). Note de M^{me} **GILBERTE GUENNELON-AUBANEL**, présentée par M. Émile Roubaud.

Le cycle évolutif de *Rhynchites cœruleus* de Geer est généralement complexe et variable dans la nature, car une proportion plus au moins grande des larves peuvent subir une diapause, ou un arrêt évolutif d'anhydrobiose, selon les conditions auxquelles elles sont soumises.

Nos connaissances sur le cycle évolutif du Charançon *Rhynchites cœruleus* s'appuient sur des renseignements contradictoires, relevés par A. Balachowsky et L. Mesnil (¹). Certains auteurs pensent que la nymphose et l'apparition des imagos ont lieu l'année même de la ponte et du développement larvaire; d'autres indiquent, au contraire, que la métamorphose ne se produit que l'année suivante.

La ponte a lieu dans la nature, de la fin avril au début juillet, dans les jeunes pousses d'arbres fruitiers. Les rameaux contenant les œufs, sectionnés par les femelles, tombent sur le sol, et les larves les minent pour y accomplir leur développement.

Nous avons cherché à connaître la période pendant laquelle s'accomplit le développement, de l'œuf à l'adulte, dans un certain nombre de conditions écologiques : nous avons recueilli des rameaux contenant des œufs et contrôlé l'apparition des imagos après la nymphose, sans manipuler les rameaux et les larves qu'ils pouvaient contenir.

Les rameaux ont été groupés à la surface de pots de terre répartis dans les trois situations suivantes d'un verger :

Série I. — Pontes placées parmi un herbage touffu, sous l'ombrage d'un arbre de feuillage dense.

Série II. — Pontes déposées sur le sol nu d'un emplacement dépourvu d'ombre.

Série III. — Pontes placées sous un toit-abri, sur un sol ne recevant jamais d'eau.

(¹) *Insectes nuisibles aux plantes cultivées*, Paris, 1936.

Les adultes ont été ramassés, dès leur sortie, après la mue imaginale d'août à octobre. En novembre, les rameaux ont été dilacérés, et les terres tamisées, afin de recueillir les nymphes et adultes tardifs, ainsi que les larves ayant terminé leur développement, mais non encore transformées.

Le Tableau suivant exprime les résultats obtenus :

	Série I.	Série II.	Série III.
Nombre d'œufs placés en élevage au printemps 1950	416	556	340
Nombre d'adultes éclos d'août à novembre 1950	249	257	0
Nombre de larves non nymphosées en novembre 1950	3	57	nombreuses larves
Pourcentage de { adultes.....	99 %	82 %	0 %
{ larves.....	1 %	18 %	100 %

Les larves de la série III n'ont pas été dénombrées, parce qu'elles se trouvaient encore toutes dans les rameaux et qu'elles n'en ont pas été retirées.

Les mêmes constatations avaient été faites les deux années précédentes : *une certaine proportion de larves ne se nymphosent qu'au cours de l'été suivant.*

Des observations comparables ont été notées par Velbinger ⁽²⁾ sur la complexité du cycle évolutif de deux espèces voisines, *Rhynchites bacchus* L. et *Rhynchites æquatus* L.

Il semble que les larves qui ne se nymphosent pas l'année même de leur éclosion subissent *un arrêt de développement au terme de leur croissance*. Pour nous en assurer, nous avons placé les larves recueillies en novembre 1950, dans les essais précédents, dans des conditions constantes et considérées comme les plus favorables, de température (+ 20 et + 25° C) et d'humidité (80-90 % H. R.)

Aucune reprise de développement, c'est-à-dire de métamorphose n'ayant été constatée deux mois plus tard, nous admettons que les individus qui n'ont pas atteint l'état adulte, l'année même de la ponte, subissent une diapause larvaire.

L'expérience exposée plus haut indique que la proportion des larves soumises à cette diapause, varie (séries I-III) en fonction des conditions écologiques et surtout du taux d'humidité.

Des élevages réalisés au laboratoire, à partir de l'œuf, confirment ce point de vue : à 20° C et à 95 % d'H. R., toutes les laves se sont développées et transformées en adultes, en 60 jours en moyenne; à la même température, mais à

(2) VIII^e Congrès Intern. d'Ent., Stockholm, 1950, p. 958.

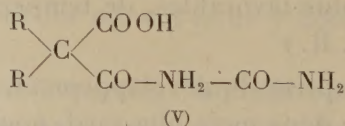
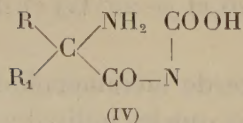
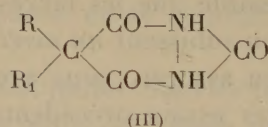
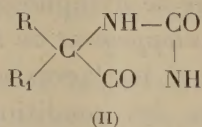
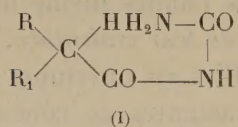
70 % d'H. R., 80 % des larves se sont développées et transformées en 70 jours environ, tandis que 20 % entraient en diapause à la fin du développement larvaire.

Il ne nous a pas été possible de réussir un élevage à un faible taux d'humidité relative.

La diapause larvaire qui se produit chez *R. cœruleus* correspond donc à un phénomène d'anhydrobiose ⁽³⁾, ⁽⁴⁾. Elle ne peut être rompue pendant une certaine période.

PHARMACOLOGIE. — *Action anticonvulsivante et structure moléculaire de quelques composés hétérocycliques pentagonaux. VIII. Influence de l'ouverture du noyau.* Note de MM. RENÉ HAZARD, JEAN CHEYMOL, PIERRE CHABRIER et M^{lle} KLAUDIA SMARZEWSKA, présentée par M. Léon Binet.

Spielman et coll. ⁽¹⁾, au cours d'une étude sur les acylurées, signalent les remarquables propriétés anticonvulsivantes de la phénacétylurée (composé 46). Goodman et coll. ⁽²⁾, considérant la parenté chimique entre les acylurées (I), hydantoïnes (II) et barbituriques (III), émettent l'hypothèse suivante : les hydantoïnes et les barbituriques antiépileptiques se transforment dans l'organisme par ouverture du noyau en corps à chaîne linéaire actifs, où la phénacétylurée se cyclise *in vivo* pour agir.



Les propriétés chimiques des séries considérées rendent plus vraisemblable un tel mécanisme, l'action ménagée des agents d'hydrolyse conduisant aux composés (IV) pour les hydantoïnes, (V) pour les barbituriques et les

⁽³⁾ A. GIARD, *C. R. Soc. Biol.*, 46, 1894, p. 497.

⁽⁴⁾ E. ROUBAUD, *Bull. Biol.*, 56, 1922, p. 455.

⁽¹⁾ A. SPIELMAN, A. O. GEIZLER et W. J. CLOSE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4189.

⁽²⁾ L. S. GOODMAN, J. E. P. TOMAN et E. A. S. SWINYARD, *Arch. intern. pharmacodyn.*, 78, 1949, p. 144-162.

acylurées (I) n'ayant pu être cyclisées en hydantoïnes. Toutefois nous avons éprouvé cette hypothèse en comparant les effets sur la crise pentétrazolique chez le Lapin ⁽³⁾ des hydantoïnes et thio-hydantoïnes étudiées dans nos recherches antérieures ⁽⁴⁾ et des acylurées correspondantes.

Numéro du corps.	Constitution.	Point de fusion (°C).	Nombre d'animaux.	Crise.	
				Penté- trazolique. Protection (%).	Électrique. Protection (%).
[38	5-monométhylhydantoïne.....	145	5	20	—
[41	Propionyl-urée.....	202	8	25	—
[6	5.5-diméthylhydantoïne.....	175	14	50	—
[42	Isobutyrylurée.....	168	16	18	—
[37	5-monométhyl-2-monothiohydantoïne..	161	5	20	—
[43	Propionyl thio-urée.....	139	5	40	—
[9	5.5-diméthyl 2-monothiohydantoïne...	174	10	50	—
[44	Isobutyryl thio-urée.....	112	11	9	—
[39	5-monophénylhydantoïne.....	184	5	0	0
[46	Monophénacétylurée.....	214	30	66	100
[27	5.5-diphénylhydantoïne.....	295	5	0	75
[48	Diphénacétylurée.....	237	9	55	0
[40	5-monophényl-4-monothiohydantoïne..	260	7	0	0
[47	Monophénacétyl thio-urée.....	116	7	71	0 (*)
[28	5.5-diphényl 2-monothiohydantoïne...	235	10	50	0
[49	Diphénacétyl thio-urée.....	100	12	25	0

(*) Crises très diminuées.

L'examen du tableau ci-dessus montre qu'il y a apparition ou exaltation du pouvoir protecteur dans les quatre couples de corps (37-43), (39-46), (27-48), (40-47); pas de modification d'activité dans (38-41) et diminution dans trois cas (6-42), (9-44), (28-49). Ce classement expérimental semble indépendant de la présence ou de l'absence du soufre dans les molécules de ces corps.

Plus intéressant à considérer paraît être le cas des dérivés phénylés. Alors que parmi les quatre dérivés hydantoïniques (39-27-40-28), ce dernier seul a une faible activité antipentétrazolique, les quatre corps obtenus par ouverture du cycle sont doués d'un certain pouvoir protecteur contre cette crise.

(3) Crise épileptiforme déclenchée par l'injection intraveineuse de 25^{mg} de pentétrazol par kilogramme d'animal. L'injection dans la veine du produit essayé pour son pouvoir protecteur éventuel faite 15 minutes avant celle de pentétrazol entraîne une des trois possibilités suivantes : crise normale, crise diminuée, protection.

(4) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1850, 2018; 227, 1949, p. 312, 736; 228, 1949, p. 958, 1234, 1762.

Si, restant dans ce groupe, nous recherchons la protection contre l'électro-choc ⁽⁵⁾, nous constatons (*voir* tableau) :

pour les dérivés monophénylés (39) et (40) tous deux inactifs contre les deux crises, l'apparition d'une protection absolue pour (46) et un raccourcissement très net des crises pour (47) ;

pour les dérivés diphenylés rien de semblable entre (27-48), il y a inversion des effets entre la diphenylhydantoïne inactive sur le pentétrazol et très protectrice contre la crise électrique et la diphenacétylurée aux actions opposées. Quant aux deux corps (28-49), ils sont tous deux actifs contre le pentétrazol et ne protègent pas contre l'électro-choc.

Cette irrégularité dans les résultats s'oppose à l'hypothèse proposée par Goodman et ses collaborateurs pour expliquer la grande activité thérapeutique de la phénacétylurée. En effet nous voyons :

1° la diphenylhydantoïne, inactive sur la crise pentétrazolique, très efficace sur la crise électrique, inverser ses effets dans la molécule correspondante à cycle ouvert ;

2° la cyclisation de la monophénacétylurée très active sur les deux tests essayés conduire à la monophénylhydantoïne inefficace contre les deux crises expérimentales.

A 15^h 45^m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17^h 15^m.

L. B.

(5) Electro-choc déterminé par passage pendant 0,5 seconde d'un courant alternatif 60 V, 50 p/sec.